

倍增型窄带响应有机光电探测器的界面调控

王成^{a,b} 张弛^a 陈琪^{*,a,c} 陈立桅^{a,d}

(^a 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 中国科学院纳米科学卓越中心 国际实验室 苏州 215123)

(^b 上海科技大学 物质科学与技术学院 上海 201210)

(^c 中国科学技术大学 纳米技术与纳米仿生学院 合肥 230026)

(^d 上海交通大学 化学与化工学院 物质科学原位中心 上海 200240)

摘要 倍增型窄带响应有机光电探测器, 具有响应窗口窄且外量子效率(EQE)高等优势, 在需要检测特定波长光的应用场景受到广泛关注。此类器件的有机光活性层由给体和受体组成, 其中受体在电极界面的浓度分布显著影响窗口半峰宽和 EQE, 因此其精准调控至关重要。本工作中, 将有机光活性层中的给体和受体分步成膜, 利用热退火下给受体互扩散特性, 实现了受体在电极界面的浓度分布的可控调节。相比传统的给体和受体共混成膜的器件, 给体和受体分步成膜的器件通过优化给受体比例和热退火条件, 展现出了更加优异的器件性能。

关键词 有机光电探测器; 光电倍增; 窄带响应; 热退火; 界面调控; 纳米红外

Improving the Photomultiplication in Organic Photodetectors with Narrowband Response by Interfacial Engineering

Cheng Wang^{a,b} Chi Zhang^a Qi Chen^{*,a,c} Liwei Chen^{a,d}

(^a *i-Lab, CAS Center for Excellence in Nanoscience, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China*)

(^b *School of Physical Science and Technology, Shanghai Tech University, Shanghai 201210, China*)

(^c *School of Nano-Tech and Nano-Bionics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(^d *In-situ Center for Physical Sciences, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

Abstract Narrow-band response photodetectors are widely used in situations where specific light wavelengths need to be detected, such as communication, imaging, surveillance, etc. These detectors require not only the narrowest spectral response window, but also the highest external quantum efficiency (EQE) within the response window. Generally, the semiconductor photoactive layer in the photodetector will absorb the photons with energy greater than the band gap, and the spectral response window is usually wide, so it needs to combine with the filter of specific wavelength to achieve narrow band response. However, the introduction of filters, in addition to the increased cost, will inevitably lead to additional light reflection losses, which will significantly reduce EQE. When the film thickness of the heterojunction is up to μm , the narrow-band response near the band edge can be achieved without a filter. However, the problem brought by thick film is that the photocurrent also decreases, resulting in lower EQE (<30%) of the device. Although higher reverse bias increases the photocurrent and EQE, it also increases the collection probability of short-wave photogenerated carriers, thus damaging the narrow-band response. By greatly reducing the proportion of organic receptors and donors in the micron-size photoactive layer, the narrow-band response window of *ca.* 650 nm was achieved, and the EQE was up to *ca.* 53500% under -60 V reverse bias. This kind of organic photodetector achieving the photomultiplication mainly attributes to the trapped charges at the photoactive layer/electrode interface which will capture the photogenerated electrons (holes), and when the photogenerated electrons (holes) are collected, the electric neutral balance in the photoactive layer is broken. The trapped photogenerated electrons (holes) at the interface will cause the change of interface potential energy, which induces the interface band bending of the photoactive layer, and promotes the metal electrode to inject holes into the photoactive layer to maintain the neutral balance. Because the injection current is much higher than the photoelectric current, the superposition of the two can significantly increase EQE and even produce gain. However, the idea of obtaining higher EQE by further increasing the concentration of interfacial trapped electrons is difficult to be realized by increasing the proportion of receptors, which not only reduces EQE, but also increases the full width at half maximum (FWHM) of the response window and destroys the narrow-band response. In this work, the structure of ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate (PEDOT)/poly(3-hexylthiophene) (P3HT)/[6,6]-phenyl-C61-isomethyl butyrate (PCBM)/aluminum (Al) has been prepared. By optimizing the thermal anneal-

* E-mail: qchen2011@sinano.ac.cn; Tel: 0512-62872723

Received April 27, 2021; published May 20, 2021.

Project supported by the Ministry of Science and Technology of China (No. 2016YFA0200700) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21625304, 21875280, 22022205, 21991150, 21991153).

项目受国家重点研发计划(No. 2016YFA0200700)和国家自然科学基金(Nos. 21625304, 21875280, 22022205, 21991150, 21991153)资助。

ing time and PCBM concentration, the EQE at -60 V was successfully improved from 52946.8% to 68470.9%, which is the highest gain of narrow-band response organic photodetector so far, and the FWHM of *ca.* 28 nm remains unchanged. We used Nano-IR to confirm that EQE enhancement was attributed to thermal annealing induced diffusion of PCBM into P3HT, thus optimizing the electron trap concentration distribution at the interface between the active layer and the metal top electrode and enhancing carrier injection.

Keywords organic photodetector; photomultiplication; narrow-band response; thermal annealing; interfacial engineering; Nano-IR

1 引言

光电探测器广泛应用于需要检测特定波长光的场景,如通讯、成像、监视等,尤其是具有窄带响应特性的光电探测器^[1-6]. 此类探测器不仅要求光谱响应窗口尽可能窄,而且在响应窗口内的外量子效率(EQE)要尽可能高^[7-8]. 但光电探测器中的半导体光活性层会吸收能量大于带隙的光子,通常光谱响应窗口较宽,需要结合特定波长的滤光片才能实现窄带响应. 然而,滤光片的引入除了增加成本,还会不可避免地导致额外的光反射损失,从而显著降低 EQE^[3,9-10].

Meredith 等^[11]报道,如果使用有机给受体共混而成的本体异质结作为光活性层,当其膜厚达到 μm 量级时,无需滤光片即可实现带边附近的窄带响应. 这是因为短波光的吸收系数较大,穿透深度较小,产生的大部分载流子在穿越 μm 量级的光活性层时发生复合,难以被金属电极收集贡献光电流. 而长波光吸收系数较小,穿透深度较大,产生的部分载流子传输较短的距离即可被金属电极收集,从而贡献光电流,在带边实现窗口半峰宽约为 90 nm 的窄带响应. 但厚膜带来的问题是,光电流也会减小,导致器件 EQE 较低 ($<30\%$). 虽然施加更高的反偏压能提高光电流和 EQE,但会同时增加短波光生载流子的收集几率,从而破坏窄带响应.

Hiramoto 等^[12]在宽带响应的有机光电探测器中报道,光活性层使用单一组分的给体时,施加 <-5 V 的偏压可使得 EQE 超过 100%,即实现增益. Zhang 等^[13-16]在单一组分的给体中加入少量受体,施加同样大小的偏压,能获得更高的 EQE. 此类有机光电探测器实现光电倍增主要归因于,光活性层/电极界面处的电荷陷阱会捕获光生电子(空穴),当光生电子(空穴)被收集后打破了光活性层内的电中性平衡. 界面处捕获的光生电子(空穴)将引起界面电势能变化,从而诱导光活性层发生界面能带弯曲,促进金属电极往光活性层注入空穴以维持电中性平衡. 由于注入电流大幅高于光生电流,两者叠加显著提高 EQE 乃至产生增益^[17-21]. 界面载流子陷阱浓度越高,器件增益越大. 为此, Zhang 等^[18]通过大幅降低 μm 级膜厚的光活性层中有机受体的比例,不仅实现了约 650 nm 的窄带响应窗口,而且在 -20 V 反偏压下实现了 $\text{EQE}>100\%$ 的光电倍增. 增益是与自由载流子的寿命和渡越时间的比值有关,外加偏压越大,自由载流子的渡越时间越小,单位时间内注入电流更大,则

增益越大. 因此,在 -60 V 反偏压下 EQE 高达约 53500%. 但是,通过进一步增加界面捕获电子浓度获得更高 EQE 的想法,难以通过增大受体比例的方式实现,不仅会降低 EQE,而且还会增大响应窗口半峰宽,破坏窄带响应特性.

本工作中,我们制备了结构为 ITO/聚 3,4-乙烯二氧噻吩:聚苯乙炔磺酸盐(PEDOT)/聚 3-己基噻吩(P3HT)/[6,6]-苯基-C61-丁酸异甲酯(PCBM)/铝(Al)的器件. 通过优化热退火时间和 PCBM 浓度,成功地将 -60 V 下的 EQE 从 52946.8%提高至 68470.9%,并且保持半峰宽约 28 nm 不变,这是当前窄带响应有机光探测的最高增益. 我们利用纳米红外(Nano-IR)证实, EQE 提升归因于热退火诱导 PCBM 向 P3HT 内部扩散,从而优化了活性层与金属顶电极界面的电子陷阱浓度分布,增强载流子注入.

2 结果与讨论

2.1 器件结构设计和 EQE 调控

首先,我们制备了结构为 ITO/PEDOT/P3HT:PCBM/Al 的器件,其中给体 P3HT:受体 PCBM 光活性层参照文献选取了 100:1 (P3HT/PCBM 体积比)的最优共混比例^[18]. 图 1a 为 P3HT:PCBM 器件在暗态和光照($2.2\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)下的 J - V 曲线. 在 -20 V 的反偏压下, P3HT:PCBM 器件的电流密度在光照时 J_1 相比暗态下 J_d 提高近四个量级. 图 1b 为施加 -20 V 时, EQE 随波长的变化曲线. EQE 峰值 553.3% 出现在 650 nm, 半峰宽为 28 nm, 与文献报道一致^[18].

其次,我们制备了结构为 ITO/PEDOT/P3HT/PCBM/Al 的器件, P3HT 与 PCBM 的比例保持 100:1, 但两者由原先的共混制备改为分步制备. 如图 1a 所示, P3HT/PCBM 器件的 J_d 与 P3HT:PCBM 器件一致,但是 J_1 比 P3HT:PCBM 器件低一个量级. 相应地, P3HT/PCBM 器件在 650 nm 下的峰值仅为 156.7%, 但半峰宽约 28 nm 与 P3HT:PCBM 相同. 对 P3HT/PCBM 器件进行 130°C 热退火, J_1 随着退火时间逐渐增大, 但 J_d 变化较小. 当 130°C 热退火 3 min 后, P3HT/PCBM 器件的 J_1 超过了 P3HT:PCBM 器件. 但进一步延长热退火时间, J_1 反而逐渐下降. 相应地, P3HT/PCBM 器件 EQE 也随着 130°C 热退火先增大后减小(图 1c). 130°C 热退火 3 min 后, EQE 在 650 nm 下达到 601.4%, 并且半峰宽约

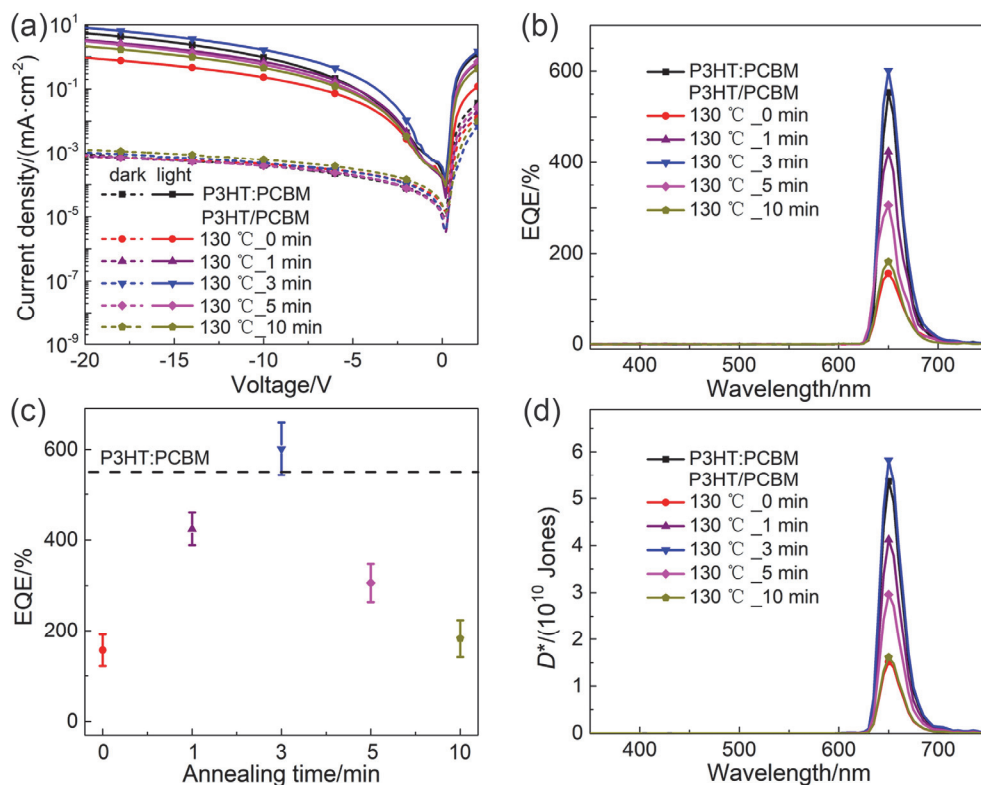


图1 P3HT:PCBM器件和在130 °C下热退火0~10 min的P3HT/PCBM器件性能: (a) 暗态和光态下的 J - V 曲线; (b) -20 V反偏压下的EQE谱线; (c) EQE谱线在650 nm处峰值随退火时间的变化曲线; (d) -20 V反偏压下的 D^* 谱线

Figure 1 Device performance of P3HT:PCBM device and P3HT/PCBM device after 130 °C thermal annealing for 0~10 min: (a) J - V curves under dark and light illumination; (b) EQE spectra under -20 V bias voltage; (c) curve of corresponding peak values extracted from EQE spectra at 650 nm vs. thermal annealing time; (d) D^* spectra under -20 V reverse bias voltage

29 nm变化较小. 当热退火10 min后, EQE仅为182.5%,与未热退火时接近.

对比不同光电探测器的性能, 通常采用的是公式(1)中的探测率 D^* :

$$D^* = \frac{\lambda e \sqrt{A} \cdot \text{EQE}}{h c i_{\text{noise}}} \quad (1)$$

其中, λ 是响应波长(m), e 是基本元电荷(1.6×10^{-19} C), A 是器件的面积(0.12 cm^2), h 是普朗克常数(6.6×10^{-34} J·s), c 是光速($2.9 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), i_{noise} 是噪声电流($\text{A} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$). 如图1d所示, P3HT/PCBM器件的EQE随着热退火时间的延长逐渐增大, 因此 D^* 也逐渐增大. 130 °C热退火3 min后 D^* 达到 5.8×10^{10} Jones, 高于P3HT:PCBM器件的 5.4×10^{10} Jones. 进一步延长退火时间, EQE的减小也导致 D^* 逐渐减小.

2.2 光活性层表面组分的微观表征

为了理解P3HT/PCBM器件的EQE随着热退火的变化趋势, 我们使用Nano-IR对比未进行热退火和130 °C热退火3 min的P3HT/PCBM光活性层的异同. Nano-IR利用光热诱导共振将具有高空间分辨率、纳米级定位和成像功能的AFM (atomic force microscope)与

红外光谱技术结合, 使用连续可调脉冲红外光源照射样品, 样品分子吸收特定波长的红外辐射产生热量, 从而引发样品快速热膨胀. 此时, 接触样品的AFM微悬臂探针产生共振振荡, 采用傅里叶变换法对共振振荡进行分析, 即可获得振动的振幅和频率, 通过建立微悬臂的振幅与红外光源波长的关系, 可得到局部吸收光谱. 将红外光源调整为单波长, 可以实现特定波长下同步的样品表面形貌和红外光谱吸收成像, 提供超高分辨率的样品组分分布^[22-24].

图2a和2d分别是P3HT/PCBM退火前后的AFM形貌图, 粗糙度分别为5.8 nm和7.2 nm. 两者形貌差异较小, 并且难以准确区分P3HT和PCBM相区. 图2b和2e分别是P3HT/PCBM热退火前后 1740 cm^{-1} 的Nano-IR图. 图2c和2f是P3HT/PCBM热退火前后 1510 cm^{-1} 的Nano-IR图. 通过采集P3HT和PCBM的傅里叶红外光谱(FTIR, 图2g)可知, 1740 cm^{-1} 对应于PCBM上羰基的伸缩振动, 1510 cm^{-1} 对应于P3HT上噻吩环的特征振动^[25]. 图2h为图2b~2c和2d~2e中截取的Nano-IR强度曲线, 可以看到PCBM信号强度随着热退火而减弱, 而P3HT信号强度未随热退火显著改变. 这意味着热退火之后, 顶层的PCBM逐渐向下层的P3HT内部扩散, 这一现象与文献报道一致^[26-27].

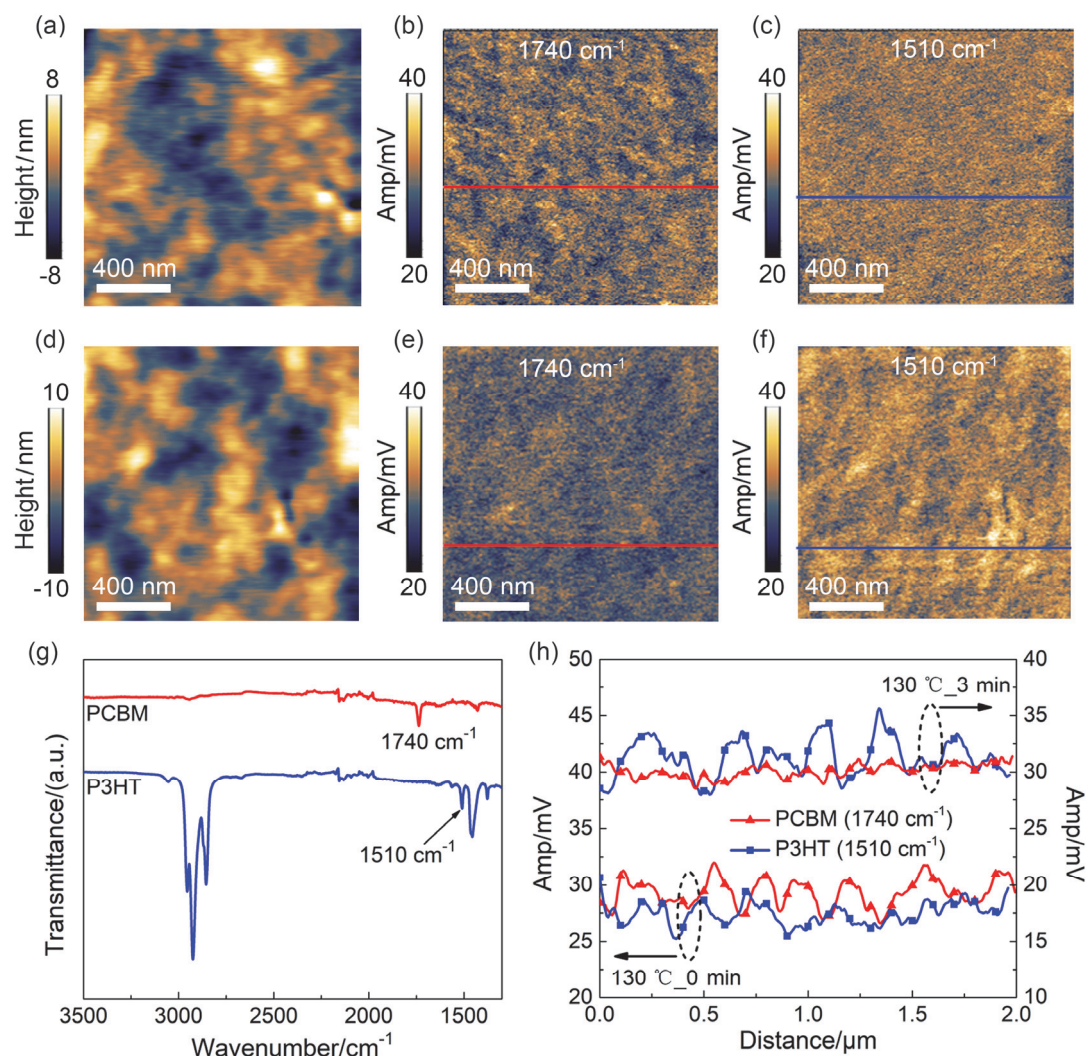


图2 双层 P3HT/PCBM 薄膜的纳米红外表征: (a~c) 在 130 °C 下热退火 0 min 的形貌(a), 1740 cm⁻¹ 处 Nano-IR 图(b), 1510 cm⁻¹ 处的 Nano-IR 图(c); (d~f) 在 130 °C 下退火 3 min 的形貌(d), 1740 cm⁻¹ 处(e)和 1510 cm⁻¹ 处(f) Nano-IR 图; (g) P3HT 和 PCBM 的 FTIR 波谱; (h) 图(b, e)和(c, f)中提取的 Nano-IR 剖面线

Figure 2 Nano-IR characterization of bilayer P3HT/PCBM films: (a~c) topography (a), Nano-IR images at 1740 cm⁻¹ (b) and 1510 cm⁻¹ (c) for the films with 130 °C thermal annealing for 0 min; (d~f) topography (d), Nano-IR images at 1740 cm⁻¹ (e) and 1510 cm⁻¹ (f) for the films with 130 °C thermal annealing for 3 min; (g) FTIR spectra of P3HT and PCBM; (h) profiles of Nano-IR images extracted from (b, e) and (c, f)

2.3 热退火调控 EQE 的机理分析

载流子窄化注入与光活性层厚度密切相关, 由于我们采用了与 P3HT:PCBM 相同的光活性层厚度, EQE 窄带响应的波长也与 P3HT:PCBM 相同, 都为 650 nm, 说明 P3HT/PCBM 器件具有和 P3HT:PCBM 器件相同的窄化载流子注入机理. 如图 3a 所示, 由 P3HT 和 PCBM 共混形成的 P3HT:PCBM 光活性层, 在成膜过程中溶剂挥发和材料表面能等因素的协同作用下, PCBM 可能会均匀分布在 P3HT 内部, 难以可控调节 PCBM 孤立相区在光活性层/电极界面富集. 此时, 如图 3b~3c 能带图所示, 界面电子陷阱浓度较低, 捕获的光生电子数量较少, 只能诱导少量空穴注入, 因此注入电流较低, EQE 受限. 而如果进一步增加受体比例, 受体相区更易形成连续

网络, 无法有效捕获电子, 反而降低 EQE^[13].

对于 P3HT/PCBM 光活性层, 上层的 PCBM 形成连续网络, 光生电子容易被顶电极收集. 热退火时, PCBM 逐渐向 P3HT 内部扩散, 逐渐在光活性层/电极界面处形成孤立的 PCBM 相区, 能够作为电子陷阱捕获光生电子, 从而诱导空穴注入^[13,27]. 如图 3d 所示, 通过优化退火时间, 光活性层/电极界面处电子陷阱浓度较高, 能捕获大量光生电子. 从图 3e~3f 的能带图可知, 界面处被捕获了较高浓度的光生电子后会诱导大量的空穴注入, 获得较高的注入电流, 大幅提高 EQE. 但是当进一步延长退火时间, PCBM 趋向于在 P3HT 内部均匀分布, 界面处电子陷阱浓度大幅减小. 因此, 注入的空穴数目也大幅减小, 注入电流降低导致 EQE 逐渐回落. 决定

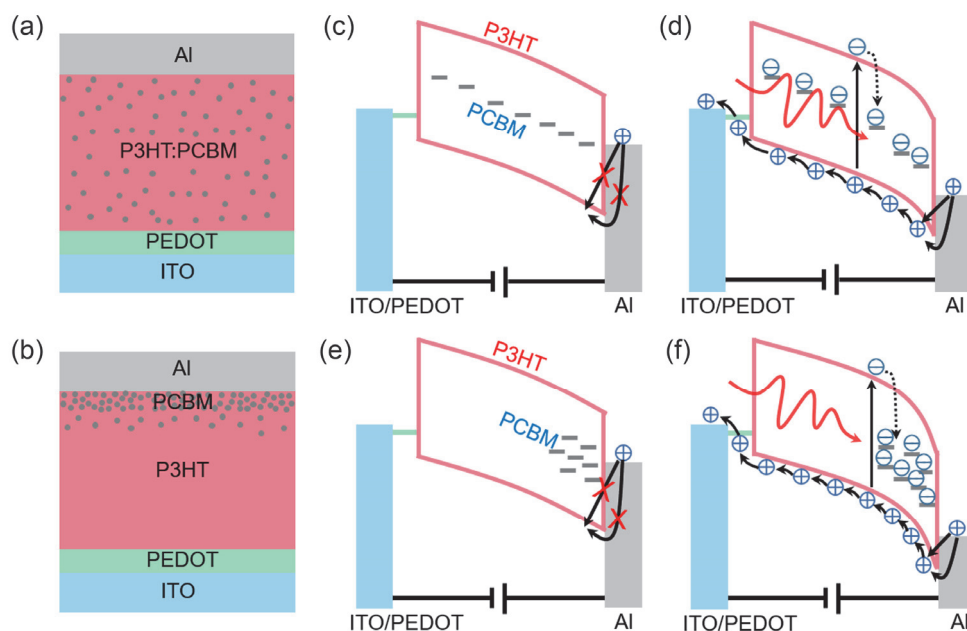


图3 器件结构与能带图: (a, b) P3HT:PCBM (a)和优化后的 P3HT/PCBM (b)器件结构; (c, d) 反偏压下 P3HT:PCBM 器件暗态(c)和光态(d)能带图; (e, f) 反偏压下优化后的 P3HT/PCBM 暗态(e)和光态(f)能带图

Figure 3 Schematic diagram of device structure and energy band: (a, b) device structure of P3HT:PCBM (a) and optimized P3HT/PCBM (b); (c, d) energy band diagram of P3HT:PCBM device under reverse bias at dark (c) and in light illumination (d); (e, f) energy band diagram of optimized P3HT/PCBM device under reverse bias at dark (e) and in light illumination (f)

P3HT/PCBM 器件与 P3HT:PCBM 器件性能差异的是靠近 P3HT/Al 界面附近 PCBM 的数量。在 P3HT:PCBM 器件中, PCBM 的数量是由共混的比例限制; 而在 P3HT/PCBM 器件中, PCBM 的数量可以通过双层热退火来调控。

2.4 光活性层表面组分优化

基于上述机理分析, 我们有望通过改变上层 PCBM 的厚度并结合热退火, 来优化界面电子陷阱浓度分布, 从而进一步提升器件增益。图 4a~4b 为对不同 PCBM 浓度的 P3HT/PCBM 器件做了系统的热退火时间优化之后, 获得的各比例下的最优增益。在 -60 V 的反偏压下, 器件的 EQE 随 PCBM 浓度的增加而逐渐增大, 当 PCBM 浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, EQE 达到 68470.9%, 这是目前窄带响应有机光电探测器的最高增益。这样的现象与上面的分析一致, 界面电子陷阱浓度逐渐增大, 诱导更多的空穴注入, 注入电流更大。然而, 继续提高 PCBM 浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, EQE 逐渐降低到 34156.1%, 表明界面电子陷阱浓度开始偏离最优值。不过, 不同浓度下的器件的半峰宽均 $< 30 \text{ nm}$, 表明器件依然保持良好的窄带响应。当 PCBM 浓度为 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, EQE 仅为 13392.9%, 并且半峰宽也出现了展宽(42 nm), 窄带响应特性被破坏。

图 4c~4d 为不同 PCBM 浓度的 P3HT/PCBM 器件热退火后在 -60 V 反偏压下最优 D^* 。 D^* 随波长的变化曲线和 650 nm 处的峰值与 EQE 的变化趋势一致。在

PCBM 浓度为 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, D^* 达到 7.8×10^{10} Jones, 而这相对于 P3HT:PCBM 器件, 提高了 45.9%, 同时保持较好的窄带响应特性。

3 结论

在本工作中, 我们制备了 ITO/PEDOT/P3HT:PCBM/Al 和 ITO/PEDOT/P3HT/PCBM/Al 两种结构的窄带响应有机光电探测器。通过热退火, P3HT/PCBM 器件的 EQE 得到显著提高。在 -60 V 反偏压下, P3HT/PCBM 器件的 EQE 达到 68470.9%; 在 -20 V 反偏压下, D^* 达到 7.82×10^{10} Jones, 相比 P3HT:PCBM 分别提高了 29.3% 和 45.9%, 为当前文献报道的窄带响应有机光电探测器的最高值。通过 Nano-IR 证实, 热退火有效调节了 PCBM 在光活性层/顶电极界面的浓度分布, 优化了界面电子陷阱浓度。光照下, 光活性层/顶电极界面处捕获的光生电子诱导大量的空穴注入以维持电中性平衡。由于注入电流高出光生电流数倍, 两者叠加后形成增益。我们发展的界面调控方法, 为各类有机光电器件的性能优化提供了有益的思路。

4 实验部分

4.1 器件与样品制备

ITO 玻璃基底(尺寸为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$)预处理: 分别使用玻璃水、去离子水、乙醇、丙酮和异丙醇超声

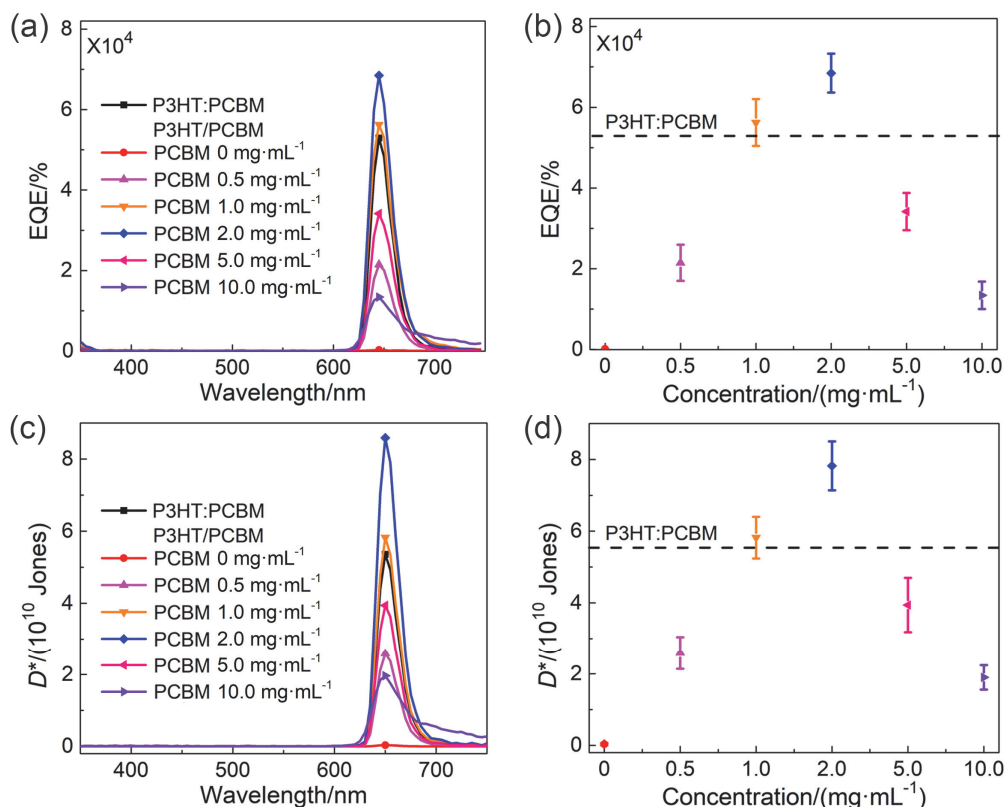


图4 (a, b) P3HT:PCBM 器件和不同浓度 PCBM 的 P3HT/PCBM 器件在 -60 V 偏压下的 EQE 曲线(a)及其在 650 nm 处的 EQE 随 PCBM 浓度变化曲线(b); (c, d) P3HT:PCBM 器件和不同浓度 PCBM 的 P3HT/PCBM 器件在 -20 V 偏压下的 D^* 曲线(c)及其在 650 nm 处的 D^* 随浓度变化曲线(d) **Figure 4** (a, b) EQE spectra (a) of P3HT:PCBM device and P3HT/PCBM device with different PCBM concentrations and EQE peak values (b) at 650 nm extracted from EQE spectra vs. PCBM concentration under -60 V bias voltage; (c, d) D^* spectra (c) of P3HT:PCBM device and P3HT/PCBM device with different PCBM concentrations and D^* peak values (d) at 650 nm extracted from D^* spectra vs. PCBM concentration under -20 V bias voltage

清洗 10 min, 再使用氮气吹干, 随后放置到氧气等离子清洗机中处理表面 10 min. 在大气氛围下将 PEDOT 溶液(西安宝莱特公司)滴在 ITO 玻璃基底上, 以转速 4500 r/min 旋转 45 s, 使其均匀附着在 ITO 表面, 随后转移至氮气保护的手套箱中, 并在 130 °C 下热退火 30 min.

混合 P3HT:PCBM 器件的制备: 取 35 μ L P3HT (Rieke metals, Inc.):PCBM (American Dye Source, Inc.)混合溶液(浓度为 40 mg·mL⁻¹, 混合比例为 100 : 1, 溶剂为氯苯(Sigma-Aldrich LLC.))均匀平铺在 ITO/PEDOT 基底上, 随后迅速转移至 100 °C 热台上热退火 1 min 去除溶剂, 然后升温至 130 °C 热退火 10 min.

双层 P3HT/PCBM 器件的制备(不同热退火时间): 取 35 μ L P3HT 溶液(浓度为 40 mg·mL⁻¹, 溶剂为氯苯)均匀平铺在 ITO/PEDOT 基底上, 随后迅速转移至 100 °C 热台上热退火 1 min 去除溶剂, 然后升温至 130 °C 热退火 10 min, 以增加 P3HT 薄膜的结晶性; 再将 PCBM 溶液($\approx$ 1 mg·mL⁻¹, 溶剂为二氯甲烷(Sigma-Aldrich LLC.))滴在 ITO/PEDOT/P3HT 基底上以转速 2500 r/min 旋转 20 s, 在 130 °C 下热退火 0~10 min.

双层 P3HT/PCBM 器件的制备(不同 PCBM 浓度): 取 35 μ L P3HT 溶液(浓度为 40 mg·mL⁻¹, 溶剂为氯苯)

均匀平铺在 ITO/PEDOT 基底上, 随后迅速转移至 100 °C 热台上热退火 1 min 去除溶剂, 然后升温至 130 °C 热退火 10 min, 以增加 P3HT 薄膜的结晶性; 再将不同浓度的 PCBM 溶液(0~10 mg·mL⁻¹, 溶剂为二氯甲烷(Sigma-Aldrich LLC.))滴在 ITO/PEDOT/P3HT 基底上以转速 2500 r/min 旋转 20 s, 在 130 °C 下热退火 3 min. 为了实现器件的窄带响应, 我们选择有机活性层的厚度约 2.5 μ m. 所有的器件最后都在 4×10^{-4} Pa 真空中蒸镀 100 nm 铝电极完成器件的制备, 器件活性面积为 0.12 cm².

用于 Nano-IR 测量的 P3HT/PCBM 双层薄膜制备: 取 35 μ L P3HT 溶液(浓度为 40 mg·mL⁻¹, 溶剂为氯苯)均匀平铺在玻璃基底上, 随后迅速转移至 100 °C 热台上热退火 1 min 去除溶剂, 然后升温至 130 °C 热退火 10 min, 以增加 P3HT 薄膜的结晶性; 再将 2 mg·mL⁻¹ 的 PCBM 溶液滴在 P3HT 薄膜上, 以转速 2500 r/min 旋转 20 s, 紧接着在 130 °C 下分别热退火 0 min 和 3 min.

4.2 器件与样品表征

器件的 J - V 曲线是使用 Keithley 2450 源表测量得到的, 光源为 2.2 mW·cm⁻² 白色光源. EQE 由 Merlin 70104 (Newport, USA) 的数字锁相辐射测量系统、300 W 氙灯

和 74125 Oriel Cornerstone 260 1/4 m 单色仪构成的光谱响应系统进行测量; 器件不同偏压由 Keithley 2450 源表提供. 不同波段的光强由 70714 紫外增强硅基二极管 (Newport) 进行校正. Nano-IR 是采用 nanoIR3-s AFM (Bruker, USA) 测量的, 采用针尖型号为 CSC17 Cr/Au (MikroMasch, USA), 针尖振动频率约为 13 kHz, 弹性系数约为 $0.18 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. FTIR 是采用 Thermo Scientific Nicolet 6700 测量的. 器件的噪声电流是由 SR770 频谱分析仪 (Stanford Research System) 测量的.

References

- [1] Dong, H.; Zhu, H.; Meng, Q.; Gong, X.; Hu, W. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1754.
- [2] Li, L.; Huang, Y.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1372.
- [3] Park, H.; Dan, Y.; Seo, K.; Yu, Y. J.; Duane, P. K.; Wober, M.; Crozier, K. B. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1804.
- [4] Zhao, Y.; Xie, L.; Ma, L.; He, J. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 161 (in Chinese). (赵雅婧, 谢亮, 马兰超, 贺军辉, 化学学报, **2020**, *78*, 161.)
- [5] Wu, J.; Li, Y.; Shi, J.; Wu, H.; Luo, Y.; Li, D.; Meng, Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2004041 (in Chinese). (吴炯桦, 李一明, 石将建, 吴会觉, 罗艳红, 李冬梅, 孟庆波, 物理化学学报, **2021**, *37*, 2004041.)
- [6] Zheng, B.; Huo, L. *Sci. China Chem.* **2020**, *64*, 358.
- [7] Lee, M. L.; Chi, P.-F.; Sheu, J. K. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 013512.
- [8] Shen, L.; Zhang, Y.; Bai, Y.; Zheng, X.; Wang, Q.; Huang, J. *Nanoscale* **2016**, *8*, 12990.
- [9] Xu, T.; Wu, Y. K.; Luo, X.; Guo, L. J. *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 59.
- [10] Li, L.; Deng, Y.; Bao, C.; Fang, Y.; Wei, H.; Tang, S.; Zhang, F.; Huang, J. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700672.
- [11] Armin, A.; Jansen-van Vuuren, R. D.; Kopidakis, N.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6343.
- [12] Hiramoto, M.; Imahigashi, T.; Yokoyama, M. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 187.
- [13] Li, L.; Zhang, F.; Wang, J.; An, Q.; Sun, Q.; Wang, W.; Zhang, J.; Teng, F. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9181.
- [14] Wang, W.; Zhang, F.; Bai, H.; Li, L.; Gao, M.; Zhang, M.; Zhan, X. *Nanoscale* **2016**, *8*, 5578.
- [15] Miao, J.; Zhang, F. *Laser Photonics Rev.* **2019**, *13*, 1800204.
- [16] Yang, K.; Wang, J.; Zhao, Z.; Zhou, Z.; Liu, M.; Zhang, J.; He, Z.; Zhang, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 21565.
- [17] Guo, F.; Yang, B.; Yuan, Y.; Xiao, Z.; Dong, Q.; Bi, Y.; Huang, J. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 798.
- [18] Wang, W.; Zhang, F.; Du, M.; Li, L.; Zhang, M.; Wang, K.; Wang, Y.; Hu, B.; Fang, Y.; Huang, J. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1995.
- [19] Tang, F.; Wang, C.; Chen, Q.; Lai, J.; Wang, W.; Zhang, F.; Chen, L. *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *113*, 043303.
- [20] Katsume, T.; Hiramoto, M.; Yokoyama, M. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3722.
- [21] Liu, M.; Wang, J.; Zhao, Z.; Yang, K.; Durand, P.; Ceugniet, F.; Ulrich, G.; Niu, L.; Ma, Y.; Leclerc, N.; Ma, X.; Shen, L.; Zhang, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 2937.
- [22] Shan, T.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Xie, Z.; Wei, Q.; Xu, J.; Zhang, M.; Wang, C.; Bao, Q.; Wang, X.; Chen, C. C.; Huang, J.; Chen, Q.; Liu, F.; Chen, L.; Zhong, H. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 5585.
- [23] Chen, X.; Lai, J.; Shen, Y.; Chen, Q.; Chen, L. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1802490.
- [24] Katzenmeyer, A. M.; Canivet, J.; Holland, G.; Farrusseng, D.; Centrone, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2852.
- [25] Xu, Q.; Chang, C.; Li, W.; Guo, B.; Guo, X.; Zhang, M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2019**, *35*, 268.
- [26] Campoy-Quiles, M.; Ferenczi, T.; Agostinelli, T.; Etchegoin, P. G.; Kim, Y.; Anthopoulos, T. D.; Stavrinos, P. N.; Bradley, D. D.; Nelson, J. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 158.
- [27] Treat, N. D.; Brady, M. A.; Smith, G.; Toney, M. F.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J.; Chabinyc, M. L. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 82.

(Cheng, B.)