

溶液法制备全有机 P3HT 光电探测器

张丽¹, 杨丹², 王好伟¹, 王依山², 杨盛谊²

- (1. 北京理工大学材料科学与工程学院 纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081;
2. 北京理工大学物理学院 纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081)

摘要: 基于场效应晶体管(FET)结构的光电探测器能通过栅压抑制噪声信号并具有光电信号放大的功能。有机半导体材料已经被广泛应用到光敏晶体管中, 全有机探测器对于实现大面积器件制备、降低成本及柔性器件具有十分重大的意义。然而, 多层有机聚合物的成膜, 必须避免在溶液制备过程中的“溶剂腐蚀”问题。实验中, 采用顶栅底接触(TGBC)FET 结构及正交溶剂(orthogonal solvent)的方法, 以乙酸丁酯作为聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)的溶剂, 避免对聚(3-己基噻吩)(P3HT)有源层的破坏, 成功制备了性能优良的全有机光电探测器 Au(源漏极)/P3HT(150 nm)/PMMA(800 nm)/Al(栅极), 其“开/关”电流比达到 10^3 , 迁移率达 $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。该器件对 350~650 nm 的光照均有响应, 在 0.1 mW/cm^2 光照下其“明/暗”电流比达 75。在 600 nm 光照下, 其最大响应度达到 0.28 A/W , 其响应度变化趋势与 P3HT 的吸收光谱情况相似。

关键词: 溶液法; 光电探测器; 聚(3-己基噻吩)(P3HT); 场效应晶体管; 响应度

中图分类号: O64; O482.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)10-2975-06

Solution-processed all-organic P3HT-based photodetector

Zhang Li¹, Yang Dan², Wang Haowei¹, Wang Yishan², Yang Shengyi²

- (1. Beijing Key Lab of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Beijing Key Lab of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The noise signals can be compressed and the optoelectronic signals can be amplified by the applied gate voltages in field-effect transistor (FET)-based photodetector. Organic materials have been widely applied in phototransistors, it is meaningful to fabricate all-organic photodetectors for large area, low cost and flexible device applications. However, multiple polymer layers are usually fabricated through solution processing and the 'solution corrosion' should be avoided during its fabrication process. Therefore, top-gate-bottom-contact(TGBC) FET configuration and orthogonal solvent were adopted in the experiments, and the bulky acetate was used as the solvent of poly (methyl methacrylate)(PMMA) to prevent destroying the poly (3-hexylthiophene)(P3HT) active layer. In this way, the FET-based all-organic photodetectors Au(Source, Drain)/P3HT(150 nm)/PMMA(800 nm)/Al(Gate) had been successfully

收稿日期: 2015-09-10; 修订日期: 2015-09-28

基金项目: 国家自然科学基金(60777025); 北京市科技新星计划交叉学科合作项目(XXHZ201204);

北京理工大学杰出青年教师支持计划项目(BIT-JC-201005); “111”引智计划项目(BIT111-201101)

作者简介: 张丽(1988-), 女, 博士生, 主要从事纳米光子学材料与器件方面的研究。Email: zhll_2008@126.com

导师简介: 杨盛谊(1971-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米光子学材料与器件方面的研究。Email: syyang@bit.edu.cn

prepared, showing an on-off current ratio of 10^3 and a maximum mobility of $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The photocurrent shown an obvious increment under illumination of a broad range of incident wavelengths from 350 nm to 650 nm, giving a maximum photo-to-dark current ratio of 75 under 0.1 mW/cm^2 illumination. The largest photoresponsivity of $\sim 0.28 \text{ A/W}$ was obtained under the illumination of 600 nm, and the trend of photoresponsivity corresponds to that of the absorption of P3HT film.

Key words: solution processing; photodetector; poly(3-hexylthiophene)(P3HT); field-effect transistor(FET); photoresponsivity

0 引言

由于其光电性能优异,有机半导体材料已被广泛应用在各种光电子器件中,如有源矩阵显示、传感器及光电探测器等。相比于无机半导体材料,有机半导体材料具有质轻、柔性、易加工、低成本及种类繁多等特点,因此吸引了诸多科学家的目光,成为了目前世界各国研究的热点。通常,光电探测器可分为二极管结构(Diode)和场效应晶体管(FET)结构两种。基于 FET 结构的光电探测器(也称“光敏晶体管”)能通过栅压抑制噪声信号并具有光电信号放大的功能^[1]。目前,诸多有机半导体材料(如并五苯^[2]、酞菁铜^[2]、低聚噻吩^[3]、螺旋化合物^[4]和星形化合物^[5]等)已经被广泛应用到光敏晶体管中,该领域的研究工作主要集中在光敏器件的响应及其机理的探讨等方面,对于如何改进器件结构以及制备工艺等措施来提高“全有机”光敏器件性能的研究还相对较少。

作为一种聚合物材料,聚(3-己基噻吩)(P3HT)在光电探测^[6]和太阳能电池^[7]方面具有广泛的应用。P3HT 比有机小分子更容易通过简单的溶液法加工成膜(如丝网印刷、旋涂、提拉法成膜等)。在溶液法成膜的过程中,P3HT 材料具有很好的结晶性能^[8],这对提高薄膜内部载流子迁移率非常关键,也是它优于其他材料之处。此外,P3HT 在可见光区有较高的吸收系数^[9]。因此,文中选用 P3HT 作为光电探测器的有源层,采用顶栅底接触(TGBC)场效应晶体管的结构,研究其在可见光区域的光电探测性能。

2001 年,Narayan 等人^[10]首先报道了基于 poly(3-octylthiophene)(P3OT)的光敏晶体管,在 1 mW/cm^2 光照下,可以明显观察到器件工作电流的增大,其“明/暗”电流比达到 100。2005 年,Deen 等人^[11]报道了以 SiO_2 为介电层、P3OT 为有源层的底接触结构的光敏

晶体管,发现该探测器在“开”态下的“明/暗”电流比要比“关”态下的小得多。2008 年,Mok 等人^[6]在 P3HT 中掺入 TiO_2 纳米颗粒作为有源层,结果表明器件的“明/暗”电流比与纳米粒子的浓度、激发波长和源-漏电压有关。目前,这类器件的性能也得到了很大的提高,然而在以上报道的这些工作中,绝大部分都以 SiO_2 作为介电层,这是因为如果使用有机材料作为介电层时,在通过溶液法制备 P3HT 薄膜的过程中,往往会受到“溶剂腐蚀”的影响。也就是说,在制备 P3HT 薄膜的过程中所用的有机溶剂会对前一步制备的有机介电层造成破坏。虽然 SiO_2 介电层的制备技术已经十分成熟,但它与柔性器件不相匹配,而且 SiO_2 表面有大量的极性基团,需要对其进行处理之后才能制备性能良好的器件^[12]。实现有源层和介电层的全有机制备,不但可以充分发挥有机材料在器件应用上的优势,实现器件的柔性、大面积和低成本加工,更有利于其商业化的规模生产。另外,一些水溶性的介电材料(如聚乙烯醇(PVA)^[13])可作为 P3HT 光敏晶体管中的介电层,因而能避免“溶剂腐蚀”的问题。但是,水的纯度在器件制备中要求苛刻,一旦水中含有杂质离子,则很容易通过水溶液进入到介电层中,从而导致器件的漏电流增大,器件性能下降。为了避开水溶液,我们选用性能良好、易于成膜的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为介电层材料。

此前,利用简单的掩模板制备源、漏金属电极的方法我们已经得到了性能良好的红外及可见光波段的光电探测器^[14-15]。在此基础上,文中也使用简单的工艺制备以 P3HT 为有源层的全有机光电探测器。同时,为了解决“溶剂腐蚀”的问题,采用“顶栅底接触”的 FET 结构,并采用“正交溶剂”的策略,避免成膜过程中溶剂对下层薄膜产生的不良影响,制备并研究了光电探测器 Au(源漏极)/P3HT(150 nm)/

PMMA(800 nm)/Al(栅极)的光电特性。实验中,为了提高器件性能,用乙酸丁酯代替丙酮作为 PMMA 的溶剂。试验发现:与原来用丙酮作为溶剂所制备的器件相比,无论是在电学性能还是光响应性能方面都有了很大提高。器件在 350~650 nm 的光谱区域内均有一定程度的响应,响应度的变化趋势与 P3HT 的吸收光谱相类似,器件的最大“明/暗”电流比及响应度分别达到 75 和 0.28 A/W。

1 实验

实验中所制备的光电探测器 Au(源漏极)/P3HT/PMMA /Al(栅极)的结构如图 1(b)所示。其具体制备方法如下:首先将图案化的 ITO 玻璃充分洗涤,用氮气吹干后备用。然后把上述 ITO 玻璃放入真空室内,通过掩模板的方法蒸镀 45 nm 的叉指状 Au 电极作为源极和漏极,沟道的宽度和长度分别为 17.2 mm 和 0.1 mm。底部图案化的 ITO 膜用以连接源、漏电极以便于对器件进行测试。P3HT 有源层和 PMMA 介电层的制备均通过旋涂的方式在充满氮气的手套箱中进行。具体地说,将浓度为 20 mg/ml 的 P3HT (1-Material Inc., $M_w=70\ 000$ kDa) 氯苯溶液滴在蒸镀有电极的基底上,以 2 000 rpm 的转速旋涂 1 min 成膜(形成~150 nm 的薄膜)。然后将其放置于 120 °C 的热台上退火处理 5 min,将溶剂彻底蒸发并提高 P3HT 薄膜的结晶性。随后以 2 000 rpm 的转速旋涂 PMMA (Sigma Aldrich, $M_w=120\ 000$)的乙酸丁酯溶液(80 mg/ml)到 P3HT 表面,得到 800 nm 的介电层。实验中,使用乙酸丁酯作为 PMMA 的溶剂以避免“溶剂腐蚀”问题,减少溶剂对有源层 P3HT 的影响,从而保证器件的性能。最后,将样片在 100 °C 下退火 1 h 后,再蒸镀 120 nm 铝电极作为栅极。器件的性能表征均在空气中完成。

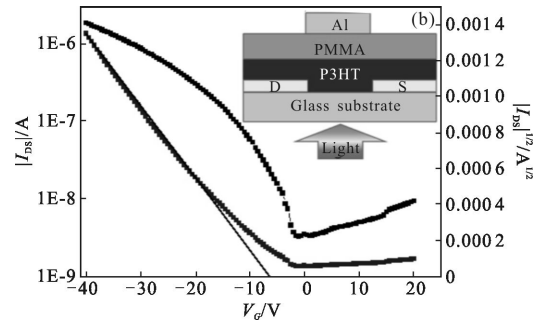
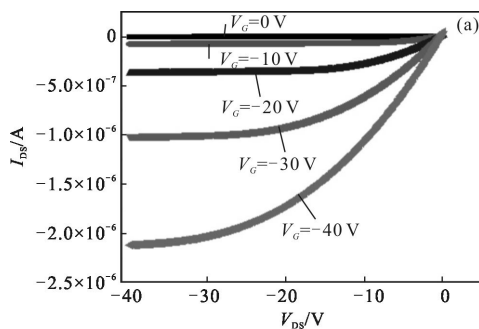


图 1 无光照条件下,光电探测器 Au(源漏极)/P3HT/PMMA/Al(栅极)的输出特性曲线 a 和转移特性曲线($V_{DS}=-40$ V) (b)图 b 中的插图为光敏器件的结构示意图

Fig.1 Output characteristics (a) and transfer characteristics (b) of the photodetector Au(S,D)/P3HT/PMMA/Al(G) in dark. The inset of Fig.1(b) shows the cross-section graph of the P3HT-based photodetector

2 结果与讨论

首先,对该光电探测器 Au(源漏极)/P3HT/PMMA/Al(栅极)的电学性能进行了表征。在没有光照的情况下,其输出特性曲线和转移特性曲线如图 1 所示。可见,当负栅压达到某一值时,器件呈现“开启”状态,表现出明显的 p 型特性。通过栅压可以很好地控制器件的“开”、“关”状态,在相同的源漏电压(V_{DS})下,增加栅压可以对源漏电流(I_{DS})起到明显的放大作用。当 $V_G=0$ V 时,器件处于关闭状态; $V_G=-40$ V 时,器件处于开启状态,最大的“开/关”电流比可达 10^3 。其输出特性曲线出现明显的线性区和饱和区,其源漏电压(V_{DS})和源漏电流(I_{DS})的关系可用以下两个公式^[6]来表示:

$$I_{DS} = \frac{W}{L} \mu C_i (V_G - V_T) V_{DS} \quad (1)$$

$$I_{DS} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_G - V_T)^2 \quad (2)$$

式中: W 和 L 分别代表沟道的宽度和长度; μ 为器件的载流子迁移率; C_i 为介电层的单位电容。在转移特性曲线中,可以求出器件的阈值电压。对其 $|I|^{1/2} \sim V_G$ 曲线做切线,其与 x 轴的交点值即是阈值电压(V_T),可得到该器件的 $V_T \approx -6$ V。由于该 PMMA 介电层的单位电容为 2.63 nF/cm²,可以计算得到器件的迁移率为 $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,该值高于之前所报道^[10]的相同有源层厚度的器件,这可能是使用乙酸丁酯作为 PMMA 的溶剂后成膜性得到改善的原因。在先前的

研究中,发现器件载流子迁移率的提高有助于提高器件的光电探测能力。

进一步,笔者对该器件的光电探测性能进行了表征。在光照条件下,能量大于半导体带隙的光子被吸收后,半导体薄膜中就会形成激子,激子会迅速扩散到薄膜内部的缺陷、杂质或表面态处,且在电场作用下就会离解为自由电荷,并向两电极端移动形成光电流^[17]。由图 2(b)可以看出,相比于无光照条件下,在 650 nm 光照下器件的源漏电流变化并不明显;在 350~600 nm 光照下,器件的光电流明显增大;这主要与 P3HT 的光吸收特性有关。在光照条件下,器件的开启电压向正栅压方向移动,说明光激发下沟道中的载流子浓度增大,使得器件呈现“开启”状态。光照射对于器件的“开”、“关”状态具有明显的调制作用。此外,笔者发现在光照下,器件的源漏电流均有增大现象,如图 2 所示,表明该光电探测器对入射光均有很好的响应。

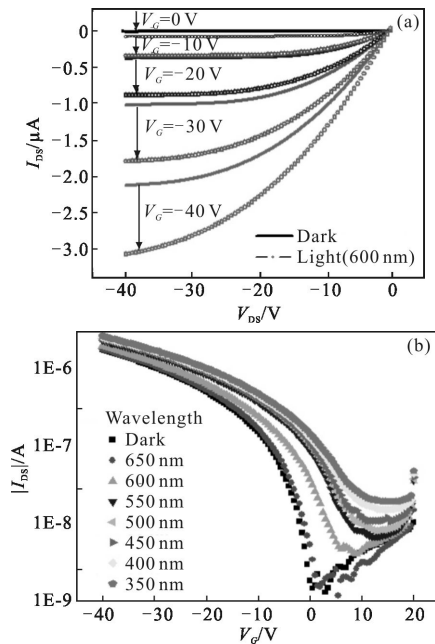


图 2 (a) 在 600 nm 光照下,探测器在不同栅压下的光电流变化曲线;(b) 器件在无光照条件下以及在不同波长光(350~650 nm)照射下的转移特性曲线(其中 $V_{DS}=-5$ V)

Fig.2 (a) Photocurrent of the photodetector under illumination of 600 nm light at different gate voltages; (b) Transfer characteristics of the photodetector measured in dark and under illumination of different wavelengths ranging from 350 nm to 650 nm at $V_{DS}=-5$ V

“明/暗”电流比(P)(也被称为信噪比)是表征器

件性能的一个指标,其定义^[17]为:

$$P=(I_{in}-I_{Dark})/I_{Dark} \quad (3)$$

式中: I_{in} 和 I_{Dark} 分别为器件在光照条件下和无光照条件下的源-漏电流值。图 3 给出了在不同波长照射下,器件的“明/暗”电流比随栅压(V_g)的变化曲线。可以看到,在“关”态($|V_{g}| < |V_{T}|$)下,该探测器具有较大的“明/暗”电流比。由公式(3)知道,对应于探测器在无光照时的工作电流相当于噪声电流。探测器在“关”态($|V_{g}| < |V_{T}|$)下工作时,由于噪声电流小,因而探测器的“明/暗”电流比很大。对于该光电探测器,在不同波长光照射下的“明/暗”电流比的最大值出现在 $V_g=0.5$ V 处,其具体数值详见表 1。

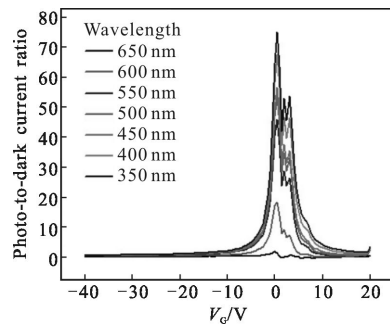


图 3 光电探测器在不同波长光(350~650 nm)照射下,其“明/暗”电流比随栅压的变化曲线

Fig.3 Photo-to-dark current ratio of the photodetector under illumination of different wavelengths ranging from 350 to 650 nm

表 1 介电层分别通过乙酸丁酯和丙酮为溶剂成膜的器件在不同波长光(350~650 nm)照射下的“明/暗”电流比及响应度(其中 $V_{DS}=-5$ V)

Tab.1 Photo-to-dark current ratio and photoresponsivity of the photodetectors with dielectric layer prepared from butyl acetate and acetone, respectively, under incident light with different wavelengths at $V_{DS}=-5$ V

Wavelength /nm	Butyl acetate		Acetone	
	P	$R/\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$	P	$R/\text{mA} \cdot \text{W}^{-1}$
350	75	160	29	0.98
400	67	164	23	0.94
450	56	164	19	0.95
500	53	204	18	1.11
550	46	251	15	1.26
600	18	279	11	1.46
650	2	0.4	5	1.16

此外,响应度(R)也是表征光电探测器性能的重要参数,其定义如下^[17]:

$$R=(I_{\text{in}}-I_{\text{Dark}})/P_{\text{in}} \quad (4)$$

式中: P_{in} 为入射光强度。图 4 给出了 P3HT 的吸收光谱及探测器的响应度随波长的变化趋势,可以看到 P3HT 对于波长在 350~650 nm 之间的光都有吸收,在 510~560 nm 之间的吸收最强。其响应度随波长的变化趋势与其吸收光谱相类似,在 500~600 nm 之间的响应度相对较高。

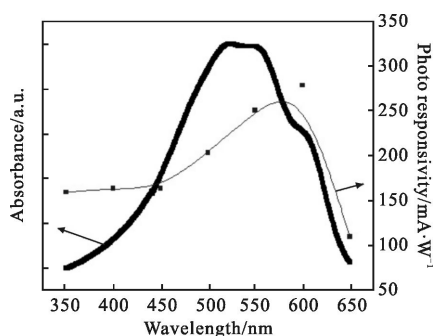


图 4 P3HT 薄膜的吸收光谱以及在不同波长照射下光电探测器的响应度曲线

Fig.4 Absorption spectrum of the P3HT film and the photoresponsivity of the photodetector under different incident wavelengths

为了更好地说明溶剂在介电层制备过程中所起的作用,在其他条件不变的情况下,笔者以丙酮作为 PMMA 的溶剂所制备的探测器件的光响应性能也列在表 1 中。可见,无论是“明/暗”电流比和响应度,采用乙酸丁酯为溶剂制备的器件都有了很大提高,说明溶剂对于高性能器件的制备具有至关重要的作用。由于丙酮沸点低、挥发性强,因此在旋涂过程中,容易造成薄膜不均匀,从而影响器件性能。而乙酸丁酯的沸点为 126 °C,相比之下由它作为溶剂所制备的 P3HT 薄膜质量大大提高。在 650 nm 光照射下,由于该波长位于 P3HT 吸收光谱的截止区,因此,上面由两种溶剂分别制备的器件的响应度都非常低。然而,笔者发现:在波长 350~600 nm 的光照射下,由丙酮为溶剂所制备的器件对光照的响应远低于乙酸丁酯为溶剂所制备的器件。这可能是由于使用乙酸丁酯为溶剂所制备的器件薄膜的迁移率较高,因此光电流能够及时传输而避免了由于载流子复合而产生的损失,对此,还要通过进一步的实验进行验证。

综上所述,上面的实验结果证实了通过“正交溶

剂”的方法可以制备出性能良好的全有机光电探测器器件,该方法更容易实现低成本、大规模及柔性全有机器件的制备。如将半导体层换成不同的材料,将可以实现器件对不同波长范围入射光的探测(包括对红外光的探测);另外,由于 PMMA 可以使用多种溶剂成膜,因此文中工作所提供的方法能适用于此类光电器件(探测器和太阳电池)制备的需要。众所周知,有机半导体材料容易受到水、氧的影响,从而引起器件老化,采用的顶栅极结构,用介电层 PMMA 覆盖在 P3HT 表面,这种设计能对半导体层起到很好的保护作用^[18]。与之前报道的研究结果^[15]相比,说明通过使用不同的溶剂来解决“溶剂腐蚀”的问题的确能很好地改善有源层薄膜的成膜质量,并成功地提高了器件的光电探测性能。下一步,将在器件的制备工艺方面进行更多、更深入的研究。

3 结论

文中,基于顶栅底接触的场效应晶体管结构及溶液法,成功制备了全有机光电探测器 Au(S,D)/P3HT(150 nm)/PMMA(800 nm)/Al(G)。为了避免‘溶剂腐蚀’的问题,通过使用不同的溶剂来改善了有源层 P3HT 薄膜的成膜质量,该光电探测器器件的光电性能得到了明显提高,其开关电流比达到 10^3 ,迁移率为 $8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。该器件在较宽的光谱范围(350~650 nm)内均有响应,在 0.1 mW/cm^2 的 350 nm 光照射下,该器件的最大“明/暗”电流比达到 75。在 600 nm 光照下,器件的响应度达到最大($\sim 0.28 \text{ A/W}$)。可见,通过这种溶液方法制备的基于场效应晶体管结构的全有机光电探测器具有良好的光电探测性能,也可应用于从紫外至红外波段光电探测器的制备,其应用前景广泛。

参考文献:

- [1] Yang Shengyi, Chen Xiaochuan, Yin Dongdong, et al. The-state-of-the-art of PhotOFETs [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2008, 29(6): 803-808. (in Chinese)
杨盛谊, 陈小川, 尹东东, 等. 有机光敏效应晶体管的研究进展[J]. 半导体光电, 2008, 29(6): 803-808.
- [2] Noh Y Y, Kim D Y, Yase K. Highly sensitive thin-film organic phototransistors: Effect of wavelength of light source on device performance[J]. *J Appl Phys*, 2005, 98: 074505-7.

- [3] Noh Y Y, Ghim J, Kang S J, et al. Effect of light irradiation on the characteristics of organic field-effect transistors [J]. *J Appl Phys*, 2006, 100: 094501–6.
- [4] Saragi T P I, Pudzich R, Fuhrmann T, et al. Organic phototransistor based on intramolecular charge transfer in a bifunctional spiro compound [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84 (13): 2334–2336.
- [5] Cho M Y, Kim K, Kim S J, et al. Gate-field dependent photosensitivity of soluble 1,2,4,5-tetra (5-hexyl-[2,2]terthiophenyl-5-vinyl)-benzene based organic thin film transistors [J]. *J Appl Phys*, 2010, 108: 023703–6.
- [6] Mok S M, Yan F, Chan H L W. Organic phototransistor based on poly (3-hexylthiophene)/TiO₂ nanoparticle composite [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(2): 023310–4.
- [7] Ni Ting, Zou Fan, Jiang Yurong, et al. To improve the efficiency of bulk heterojunction organic solar cells by incorporating CdSe/ZnS quantum dots [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2014, 30 (3): 453. (in Chinese)
倪婷, 邹凡, 蒋玉蓉, 等. 用 CdSe/ZnS 量子点提高体异质结有机太阳能电池的效率 [J]. *物理化学学报*, 2014, 30 (3): 453.
- [8] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers [J]. *Nature*, 1999, 401: 685–688.
- [9] Machado W S, Hummelgen I A. Low-voltage poly (3-hexylthiophene)/poly(vinyl alcohol) field-effect transistor and inverter [J]. *IEEE T Electron Dev*, 2012, 59: 1529–1533.
- [10] Narayan K S, Kumar N. Light responsive polymer field-effect transistor[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(12): 1891–1893.
- [11] Deen M J, Kazemeini M H. Photosensitive polymer thin-film FETs based on poly (3-octylthiophene) [J]. *IEEE*, 2005, 93(7): 1312–1320.
- [12] Grecu S, Roggenbuck A, Opitz A, et al. Differences of interface and bulk transport properties in polymer field-effect devices [J]. *Org Electron*, 2006, 7(5): 276–286.
- [13] Marjanovic N, Singh Th B, Dennler G, et al. Photoresponse of organic field-effect transistors based on conjugated polymer/fullerene blends[J]. *Org Electron*, 2006, 7(4): 188–194.
- [14] Yang S Y, Zhao N, Zhang L, et al. Field-effect transistor-based solution-processed colloidal quantum dot photodetector with broad bandwidth into near-infrared region [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(25): 255203–6.
- [15] Zhang L, Yang D, Yang S Y, et al. Solution-processed P3HT-based photodetector with field-effect transistor configuration [J]. *Appl Phys A*, 2014, 116(3): 1511–1516.
- [16] Guo Y L, Yu G, Liu Y. Functional organic field-effect transistors [J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 4427–4447.
- [17] Hamilton M C, Kanicki J. Organic polymer thin-film transistor photosensors [J]. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 2004, 10(4): 840–848.
- [18] Arias A C, Endicott F, Street R A. Surface-induced self-encapsulation of polymer thin-film transistors[J]. *Adv Mater*, 2006, 18: 2900–2904.