光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022122001

基于非富勒烯受体的可见光-近红外有机光电探测器模拟研究

陆之南*，孙久勋

（电子科技大学 物理学院，成都 610054）

摘　要： 高灵敏度的有机光电探测器（OPD）具有从可见光到近红外（NIR）的宽带响应和优异的整体器件性能，在包括高质量生物成像在内的各种应用中起到了非常重要的作用。文章使用Silvaco TCAD模拟了一种活性层由宽带隙聚合物PBDTTT-C-T作为给体以及稠合八烷基小分子FOIC作为受体构成的混合物所制成的宽带有机光电探测器。模拟结果表明，器件的暗电流密度、外量子效益、可探测到的最低光强能力等各项指标达到了很好的水平，与实验数据吻合较好。由此，可认为模拟过程中所使用到的参数具有较好的可信度和使用价值，可以为同类型光电探测器的模拟与研究提供有益借鉴。

关键词： Silvaco TCAD；有机光电探测器；非富勒烯受体；暗电流密度；外量子效率

中图分类号： O482.7　**文章编号：** 1001－5868(2023)03－0330－06

Simulation of Visible-Near Infrared Organic Photodetectors Based on Non-Fullerene Acceptors

LU Zhinan，SUN Jiuxun

（School of Physics，University of Electronic Science and Technology，Chengdu 610054，CHN）

Abstract： Organic photodetector（OPD）with high sensitivity has broadband response from visible light to near infrared（NIR）and excellent overall device performance. It plays a very important role in various applications including high-quality biological imaging. In this paper，Silvaco TCAD used to simulate a broadband organic photodetector whose active layer was made of a mixture of a broad band gap polymer PBDTTT-C-T as a donor and a newly developed fused octacylic small molecule FOIC as a receptor. The simulation results show that the dark current density，the external quantum efficiency and the lowest detectable light intensity ability of the device reach high standard and fit well with the experiment data. In view of this，it is believed that the parameters used in the simulation process have good reliability and value，which can provide useful reference for the simulation and research of the same type of photodetector.

Key words： Silvaco TCAD；organic photodetectors；non-fullerene acceptors；dark current density；external quantum efficiency

0　引言

按照所使用的材料不同，光电探测器可以分为有机光电探测器（OPD）和无机光电探测器，无机光电探测器主要由硅、InGaAs和InSb等无机半导体材料制造而成，有机光电探测器则主要由基于纯有机材料、全聚合物材料、有机晶体给体/受体等制成[1]。与无机光电探测器相比，有机光电探测器易于大规模制造、成本低廉以及与柔性基板的兼容性好，因此一直受到人们的重视，并且在数字成像、监

收稿日期：2022－12－20.

* **通信作者：**陆之南　**E-mail：** luzhinan1996@163.com

视、环境监测和光通信等方面获得了广泛的应用[2-6]。

通过使用 TCAD 软件对有机光电探测器进行仿真，能够减少器件在研究以及开发过程中的成本和时间。TCAD 仿真能够可视化地呈现器件内部的物理机制，方便研究人员更加直观地对器件进行分析。相关的内外部参数易于修改，让人们能够更有效率地对不同条件下的器件进行对比研究，便于对器件进行优化。

Salem 等使用 TCAD 模拟了一种使用 PBDTTT-c∶C_{60}-PCBM 作为活性层材料的窄带近红外钙钛矿/有机异质结结构的光电探测器[7]。通过改变钙钛矿、活性层的厚度以及外置偏压的大小来探究器件所能够达到的最佳性能。结果表明，当钙钛矿和有机层的厚度分别为 2.5 μm 和 500 nm，外置偏压为－5 V 时，在近红外-可见光范围内，器件的外量子效益能够保持在 70%～80%之间。

Hokuto 等使用三种不同的材料（Co-TPP，NN'-QA，ZnPc）作为活性层模拟了一种堆叠结构的有机光电探测器[8]，三种材料分别只对蓝光、绿光或红光展示出良好的光敏性。根据模拟结果，光电探测器的输出信号很好地展示出不同活性层的光谱选择性，证明了垂直堆叠结构的光电探测器能够对不同波长的光照进行很好的区分。

1　有机光电探测器的性能特点

由于有机光电探测器所使用的有机半导体材料种类繁多，相应的探测器在光响应范围和比探测率（D^*）等重要指标上存在一定差异，通过调整材料的掺杂、厚度等因素，可以调整或改善这些性能。

其中，由聚合物类材料所制成的有机半导体光电探测器在通过上述的调整后，能够使器件达到较宽的光响应范围的同时拥有高比探测率和良好的外量子效率值。

Gong 等开发了基于一种名为聚（5，7-双（4-癸基-2-噻吩基）-噻吩并（3，4-b）二噻唑-噻吩 2，5）（PDDTT）的小带隙 π-共轭聚合物与富勒烯衍生物所构成的混合物为活性层材料的有机光电探测器[9]，该器件表现出覆盖紫外-可见-近红外（NIR）区域（300～1 450 nm）的宽光响应并且拥有 10^{12} Jones 的高比探测率。同样，Xu 等采用了三种聚合物混合物作为活性层，制成了三元聚合物有机光电探测器[10]，使用的聚合物分别为 P3HT/PC70BM，还有低带隙的 PTB7。经过优化后的 OPD 响应波带覆盖了 380～750 nm 的光谱范围。基于这些聚合物：富勒烯共混物的所得有机光电探测器典型的比探测率达到 10^{12}～10^{13} Jones，在紫外线-可见光-近红外范围下，外量子效率（EQE）在 10%～60%之间[9,11-12]。另外，基于卟啉基小分子和 PC71BM 混合物的有机光电探测器在波长为 850 nm 的光照下的外量子效率达到了 48%[13]。因此，这类聚合物同富勒烯混合物材料作为高效的辐射吸收材料被广泛运用于近红外高性能有机光电探测器中。

然而，这类有机光电探测器在低噪声或弱信号检测、高速时间响应（LDR）、低噪声等效功率（NEP）和线性动态范围等整体性能上，还难以与无机半导体材料所制造的器件相媲美[14]。其器件性能的进一步改进主要受其在近红外区域的弱光吸收、不够理想的电荷传输能力以及高暗电流所阻碍。

近年来，一种新的基于小分子非富勒烯受体的有机半导体材料因具有在近红外区域的强光吸收特性、优秀的电荷传输性能[15-17]等而获得了广泛的关注[18-20]。与以富勒烯作为受体的传统材料相比，此类材料合成相对简单、易于纯化，且能够克服富勒烯受体吸收性能有限、分子能级不可调节以及易在活性层中聚集等缺点[21]。随着材料结构和器件工艺的不断优化与完善，新型非富勒烯受体材料在有机半导体材料应用的各个领域中迅速发展。

2　有机光电探测器器件选择及模拟步骤

2.1　光电探测器器件选择及特点

本文模拟了一种结构为 ITO/PEDOT∶PSS（30 nm）/PBDTTT-C-T∶FOIC（300 nm）/Ca（5 nm）/Al（100 nm）的基于宽带隙聚合物作为给体，同时小分子非富勒烯材料作为受体的有机光电探测器。

此种光电探测器在从可见光到近红外范围内具有较高得灵敏度，并且表现出较高的空穴/电子迁移率，从而允许器件拥有更厚的光活性层（约 300 nm），使器件的暗电流在－1 V 的偏置电压下可以下降到（8.3±5.5）×10^{-8} A/cm^{-2} 的超低水平[22]。同时，器件可探测到的最低光强为 0.24 pW·cm^{-2}。另外，这种有机光电探测器在

350～950 nm(紫外线-可见光-近红外)范围内所达到的最大比探测率为(2.1±0.1)×10^{13} Jones。除了高比探测率外,该探测器还拥有 30 kHz 的宽带宽、12 μs 上升时间和 14 μs 下降时间的快速响应速度以及 106 dB 的线性动态范围(LDR),与同类型无机光电探测器相当。

研究中使用的活性层聚合物供体是 PBDTTT-C-T[10-11],最近开发的具有受体-供体-受体结构的稠合八环小分子(FOIC)被用作电子受体[23],两者均有高电荷迁移率以及良好的光伏性能前景。通过查阅相关文献可知 PBDTTT-CT 和 FOIC 的最低未占分子轨道(LUMO)能级分别为 −3.30 和 −3.92 eV,而它们的最高占据分子轨道(HOMO)能级分别为 −5.10 和 −5.36 eV。因此,PBDTTT-C T∶FOIC 之间的 LUMO 能极差和 HOMO 能极差分别为 0.62 和 0.26 eV,两者都足以进行有效的光诱导电荷转移。

2.2 光电探测器器件模拟中使用的模型及其参数

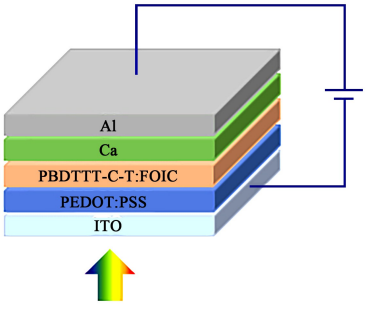
通过使用 Silvaco TCAD 对器件基本的光学、电学以及半导体特性进行细致的模拟,能够使我们对器件的内部物理特性获得更加深入的了解,也为以后设计出性能更加优异的器件提供了非常有价值的帮助。这样的仿真可以完成各种光电探测器精确的性能评估,并提供详细反映器件工作时的内部情形的精确物理图片。与复杂和耗时的实验相比,高效和精确的模拟有益于我们以更加方便的方式预测和优化器件性能。在本文中,为了建立我们所提出的有机光电探测器结构模型并模拟其电学和光学的特性,我们使用了 Silvaco TCAD 对器件进行模拟。通过采用有限元模拟,实现了上文所提到的有机光电探测器的光电建模。所涉及的数值模拟基于半导体中电荷传输基本方程如泊松方程、连续性和传输方程的离散解。目前,关于有机光电探测器的模拟方面的文献很少。

2.3 器件模拟的具体过程

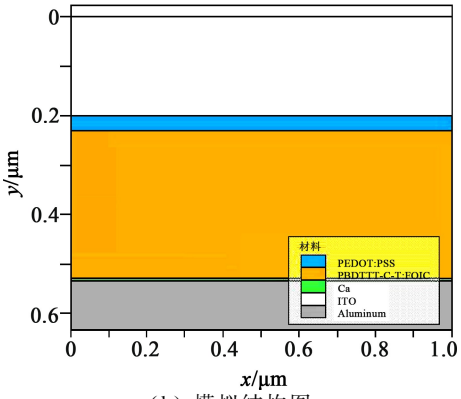
具体步骤如下:首先,给器件施加一个由上至下的光照,计算有机光电探测器器件内的光强分布。然后,软件将光强分布转换为光生载流子产生率,并将其集成到连续性方程中的生成项中。在光电器件的仿真中,在每个偏差值处同时计算两个单独的模型,这些模型是光线追踪和光生模型。在前一个模型中,采用折射率的实分量来评估光强,而在后一个模型中,使用消光系数来计算新的载流子浓度。最后采用漂移扩散模型来模拟传输特性,完成电学模拟以获得所需的终端电流。仿真中使用了 Shockley-Read-Hall(SRH)复合模型和 Poole-Frenkel 迁移率模型。值得注意的是,SRH 复合机制源于电子-空穴对通过模拟材料能带隙内的缺陷水平的复合。

该探测器的示意图如图 1(a)所示。要将有机光电探测器的结构和组成输入 ATLAS,需要定义几个参数。这些参数包括二维网格(称为网格)的定义、将网格划分为区域、将材料分配给每个区域、电极的标识以及对应材料的吸收光谱。

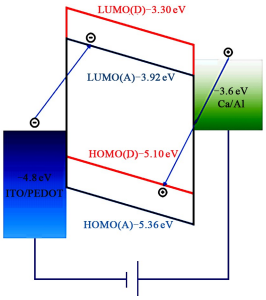
在模拟过程中,有机光电探测器的结构由 Atlas 在 2D 网格上生成,如图 1(b)所示。不同层的相应能级显示在图 1(c)中,如图所示。其中,阴极所使用的材料为透明导电氧化物 ITO,可用于降低整体功函数,ITO 的厚度为 200 nm。活性层为 PBDTTT-C-T(作为给体材料)和 FOIC(作为受体材料)的混合物,混合材料的具体质量比例为 1∶1.5,厚度为 300 nm。PEDOT∶PSS 作为空穴传输层,沉积在活性层的顶部。Ca 作为电子传输层,在活性层的底部。最后是铝电极,其厚度为 100 nm,作为阳极。ITO 和 Al 电极的功函数分别为 4.2 和 4.9 eV。通过查阅文献可知,活性层材料的空穴迁移率为(7.4±0.9)×10^{-4} $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$、电子迁移率为(1.3±0.8)×$10^{-3}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$[22]。



(a) 结构图



(b) 模拟结构图



(c) 能带图

图 1　光电探测器器件

图 2 显示了 PBDTTT-C-T 和 FOIC 的吸收光谱。原始 PBDTTT-C-T 的吸收曲线在 330 和 705 nm 处表现出最大值，吸收系数(α)为 4.4×10^4 cm^{-1}。FOIC 显示与 PBDTTT-C-T 的互补吸收光谱，在 830 nm 处有一个吸收峰，吸收系数高达 9.0×10^4 cm^{-1}，是近红外范围内的强辐照吸收剂。PBDTTT-C-T∶FOIC 混合物(1∶1.5，按重量计)在 300～950 nm 范围内显示出强烈的光学吸收特性，涵盖紫外至近红外范围。

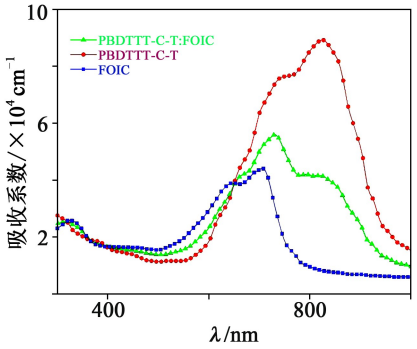


图 2　PBDTTT-CT 和 FOIC 的吸收光谱

通过将 TCAD 模拟结果与相对应材料通过实验所测得的结果进行比较，我们对光电探测器设计中使用的材料参数进行了验证。表 1 给出了有机光电探测器材料的技术和物理参数的模拟结果。

表 1　技术和物理参数的模拟结果[22]

参数	ITO	PBDTTT-C-T∶FOIC	PEDOT∶PSS
厚度/nm	200	300	30
能隙/eV	3.60	1.45	1.60
电子亲和势/eV	4.20	3.70	3.30
相对介电常数	9.0	3.6	3.0
电子迁移率/($cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)	20	1.3×10^{-3}	5×10^{-4}
空穴迁移率/($cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)	5	7.4×10^{-4}	5×10^{-4}
导带有效态密度/cm^{-3}	1.1×10^{19}	1.0×10^{20}	2.2×10^{18}
价带有效态密度/cm^{-3}	9.0×10^{19}	1.0×10^{20}	1.8×10^{19}

2.4　模拟结果和分析

为了了解器件的响应能力，我们模拟了器件的外量子效率 η_{ex}。图 3 分别展示了器件 η_{ex} 的实验和仿真结果。外量子效率指的是单位数量的光子产生光生电荷的多少，其定义如下：

$$\eta_{ex}=\frac{J/q}{P/(hc/\lambda)}=\frac{hc}{q\lambda}\times\frac{J}{P} \tag{1}$$

式中，h 为普朗克常量，c 为光速，J 为输出电流信号，q 为基本电荷电量，λ 为入射光波长，P 为入射光功率。可以看出，在从 300～950 nm 的宽的波长范围内，器件显示出了良好的光响应能力，这说明这聚合物给体 PBDTTT-C-T 和小分子受体 FOIC 同时对总体的光响应做出了贡献。器件在波长为 650 nm 处达到了外量子效率的最大值，为 55%。这个模拟结果与实验所得到的在波长为 730 nm 处达到外量子效率的最大值有一定误差，但是我们可以从图中清晰地看出，在波长 600～800 nm 的范围内，器件的外量子效率始终保持在 50%～55%之间，模拟与实验结果保持了很好的吻合。光谱响应度表征了光电探测器对不同波长入射光的响应能力，是器件在工作状态下光生电流的大小与入射光辐射功率之间的比值，被定义为

$$R=I/P \tag{2}$$

如此，结合式(1)～(2)，可以根据 η_{ex} 计算器件的响应度，使用公式如式(3)：

$$R(\lambda)=\frac{\eta_{ex}(\lambda)q}{h\nu} \tag{3}$$

式中，ν 是入射光的频率。经过计算，器件在波长 890 nm 处拥有最高的响应度，结果为 0.31 AW^{-1}，与实验所得到的在波长为 900 nm 处器件的光响应度达到最大值(0.3 ± 0.04) AW^{-1} 相吻合。仿真结果与实验结果之间的一致性表明，在模拟器中应用的材料参数和物理模型得到了令人满意的验证。

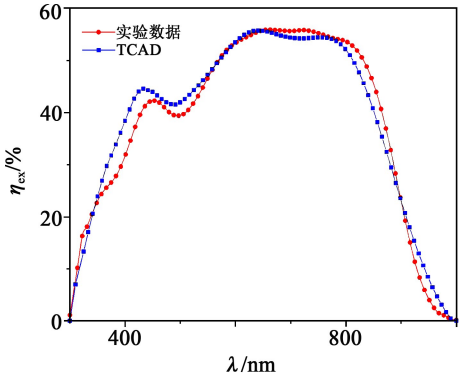


图 3　光电探测器器件的外量子效率谱

图 4 显示了在黑暗情况下器件的电流密度与外

加电压的关系。器件产生暗电流的主要原因是由于光电探测器通常在反向偏置电压下工作，为了克服电极和活性层界面处的势垒[3,8]，在电极发生了电荷注入，具体来说注入电荷可能由从阴极注入的空穴和从阳极注入的电子组成。

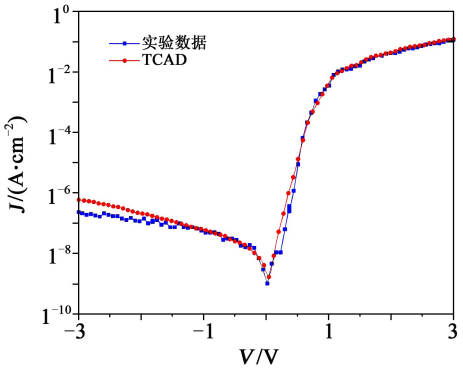


图 4 器件在黑暗环境下的电流密度-电压曲线

我们使用肖克利方程[3]可以描述黑暗中的注入电流密度：

$$J_D = J_s\left\{\exp\left[\frac{q(v+IR_s)}{nkT}\right]-1\right\} \tag{4}$$

式中，I 是流经外部电阻负载的电流，n 是理想因子，R_s 是串联电阻，J_s 是反向偏压下的暗饱和电流密度，它所对应的公式为：

$$J_s = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_B}{k_B T}\right) \tag{5}$$

式中，A^* 是理查德森常数，φ_B 是金属/聚合物界面处的势垒高度，k 是玻尔兹曼常数，T 是温度。从方程可以看出，增加势垒的高度可以有效地抑制电荷注入现象，从而改善器件的性能。对于本文的器件来说，电极/有源层界面处的电子注入势垒高度为 0.8 eV，而空穴注入势垒高度为 1.76 eV[8,24]，足以有效抑制电荷载流子从两个电极的注入。从图中我们可以看出，在小的反向偏置电压区域(0～－1 V)时，器件中的暗电流随着电压的增加而增加，并在－1 V 处达到饱和。器件的反向饱和电流密度较低，约为 10^{-7} A/cm^{-2}。

对于窄带隙半导体来说，如何有效抑制电荷载流子的注入非常重要；因此，进一步研究器件结构对暗电流大小的影响至关重要。由于暗电流降低密度能够提高器件的信噪比，本文的器件适用于微弱(pW·cm^{-2} 量级)光信号探测。

图 5 为在 852 nm 近红外单色光照射下，器件的光电流与辐照度强度曲线。线性动态范围同样是描述光电探测器性能一个重要参数[25]。它表征的是器件能够产生线性响应的光强范围。我们通过模拟在器件在波长为 852 nm，不同光强下的光电流的大小，并对数据进行线性拟合，以此来确定器件的线性动态范围的大小，如图 5 所示。由图可知从 10 pW·cm^{-2}～1 mW·cm^{-2} 的光强下，光电流随着光强线性增加。当 $P_{sat}\approx 0.01$ W·cm^{-2}，$NEP\approx 0.24$ pW 时，由以下公式：

$$LDR = 10\log\frac{P_{sat}}{P_{min}} \tag{6}$$

式中，P_{sat} 是光电流开始偏离线性的饱和光强度，P_{min} 是最低可被器件探测的光强。可以算出器件的 LDR 为 106 dB，这是已知的聚合物光探测器的最高值之一。因为成像应用一般需要器件的线性动态范围达到 90 dB，因此拥有宽线性动态范围的器件能够得到很好的应用。

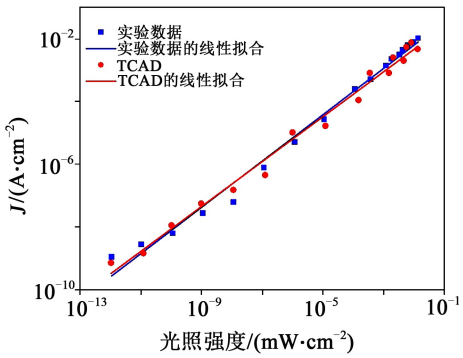


图 5 器件的光电流与辐照度强度曲线

3 结语

我们证明了有机可见光-近红外光电探测器具有优异的整体器件参数。结果是基于一种新开发的由宽带隙聚合物作为给体，一种新型小分子非富勒烯材料作为受体有机光电探测器。所得到的有机光电探测器在照射光波长为 350～950 nm(紫外线-可见光-NIR)之间有着很好的光响应能力，是一种能够用于弱光信号检测的高灵敏度光电探测器，也是在实际应用的一个有吸引力的替代品。通过 SilvacoTCAD 模拟的过程中所得到的相关材料参数，也为其他研究人员对有机半导体相关材料的模拟和研究提供了帮助。

参考文献：

[1] Zhang L, Yang T, Shen L, et al. Toward highly sensitive polymer photodetectors by molecular engineering[J]. Adv. Mater., 2015, 27: 6496-6503.

[2] Ren H，Chen J，Li Y，et al. Recent progress in organic photodetectors and their applications[J]. Adv. Sci.，2021，8，2002418.

[3] Dong H，Zhu H，Meng Q，et al. Organic photoresponse materials and devices[J]. Chem. Soc. Rev.，2012，41：1754-1808.

[4] Wu Y L，Fukuda K，Yokota T，et al. A highly responsive organic image sensor based on a two-terminal organic photodetector with photomultiplication[J]. Adv. Mater.，2019，31：1903687.

[5] Wang Y，Benduhn J，Baisinger L，et al. Optical distance measurement based on induced nonlinear photoresponse of high-performance organic near-infrared photodetectors[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces，2021，13：23239-23246.

[6] Lin Q，Armin A，Nagiri R，et al. Electro-optics of perovskite solar cells[J]. Nature Photon，2015，9：106-112.

[7] Salem M S，Shaker A，Al-Bagawia A H，et al. Narrowband near-infrared perovskite/organic photodetector：TCAD numerical simulation[J]. Crystals，2022，12(8)：1033.

[8] Seo H，Aihara S，Watabe T，et al. Color sensors with three vertically stacked organic photodetectors[J]. Jpn. J. Appl. Phys.，2007，46(49)：L1240-L1242.

[9] Gong X，Tong M，Xia Y，et al. High-detectivity polymer pthotodetectors with spectral response from 300 to 1 450 nm[J]. Science，2009，325(5948)：1665-1667.

[10] Xu W L，Wu B，Zheng T，et al. Forster resonance energy transfer and energy cascade in broadband photodetectors with ternary polymer bulk heterojunction[J]. J. Phys. Chem. C.，2015，119：21913-21920.

[11] Wu S，Xiao B，Zhao B，et al. High sensitivity polymer visible-near infrared photodetectors via an inverted device structure and manipulation of injection barrier height[J]. Small，2016，12：3374-3380.

[12] Scracco E，Bouthinon B，Verilhac J M，et al. Work function tuning for high performance solution processed organic photodetectors with inverted structure[J]. Adv. Mater.，2013，25：6534-6538.

[13] Xiao L，Chen S，Chen X，et al. High detectivity panchromatic photodetectors to the near infrared region based on a dimeric porphyrin small molecule[J]. J. Mater. Chem. C，2018，6：3341-3345.

[14] Liu X，Lin Y，Liao Y，et al. Recent advances in organic near-infrared photodiodes[J]. J. Mater. Chem. C，2018，6：3499-3513.

[15] Lin Y，He Q，Zhao F，et al. A facile planar fused ring electron acceptor for As-cast polymer solar cells with 8.71% efficiency[J]. J. Am. Chem. Soc.，2016，138：2973-2976.

[16] Yan C，Barlow S，Wang Z，et al. Non-fullerene acceptors for organic solar cells[J]. Nat. Rev. Mater.，2018，3：18003.

[17] Lin Y，Zhan X. Non-fullerene acceptors for organic photovoltaics：An emerging horizon[J]. Mater. Horiz.，2014，1：470-488.

[18] Lin Y，Zhao F，He Q，et al. High-performance electron acceptor with thienyl side chains for organic photovoltaics[J]. J. Am. Chem. Soc.，2016，138：4955-4961.

[19] Lin Y，Wang J，Zhang Z G，et al. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells[J]. Adv. Mater.，2015，27：1170-1174.

[20] Jia B，Wang J，Wu Y，et al. Enhancing the performance of a fused-ring electron acceptor by unidirectional extension[J]. J. Am. Chem. Soc.，2019，141：19023-19031.

[21] Xie Y，Huang W，Liang Q，et al. High-performance fullerene-free polymer solar cells featuring efficient photocurrent generation from dual pathways and low nonradiative recombination loss[J]. ACS Energy Lett.，2019，4：8-16.

[22] Liu G H，Li T F，Zhan X W，et al. High-sensitivity visible-near infrared organic photodetectors based on non-fullerene acceptors[J]. ACS Appl. Materials & Interfaces，2020，12(15)：17769-17775.

[23] Euvrard J，Revaux A，Cantarano A，et al. Impact of unintentional oxygen doping on organic photodetectors[J]. Org. Electron.，2018，54：64-71.

[24] Abdelaziz W，Zekry A，Shaker A，et al. Numerical study of organic graded bulk heterojunction solar cell using SCAPS simulation[J]. Sol. Energy，2020，211：375-382.

[25] Baeg K-J，Binda M，Natali D，et al. Organic light detectors：Photodiodes and phototransistors[J]. Adv. Mater.，2013，25：4267-4295.

作者简介：

陆之南(1996—)，男，安徽省黄山市人，硕士研究生，主要研究方向为有机半导体材料及有机光电探测器的仿真和性能研究；

孙久勋(1967—)，男，四川省成都市人，博士，教授，主要研究方向为材料物理、液态化学物理和半导体物理。