

文章编号: 2095-4980(2024)09-1009-05

基于反射镜光管理结构的高响应有机光电探测器

崔久朋, 梁浩琪, 孙华斌, 于志浩, 吴洁, TAN Chee Leong, 徐勇

(南京邮电大学 集成电路科学与工程学院, 江苏 南京 210003)

摘要: 与无机材料光电探测器相比, 使用有机半导体材料制备的光电探测器具有制作工艺简单、易于集成、柔性好、延展性好、性能稳定等优点, 但由于吸收层较薄, 外部量子效率(EQE)和响应度通常较低。因此, 如何利用不同的光学结构最大化有机薄膜吸收层的吸收率被广泛研究。本文成功制备出一种基于光管理结构的高响应度有机光电探测器。实验结果表明, 在 -10 V 的偏压下, 暗电流低至 3.2 nA 。对于有机吸收薄层, 在 $260\sim 980\text{ nm}$ 波长下均具有良好的光电流响应, 尤其在 850 nm 波长下获得了 0.03 A/W 响应度。与普通的有机光电探测器相比, 具有光管理结构的有机光电探测器响应度显著提高了 530% , 比探测率增加了一个数量级, 整体量子效率提高了 200% 。以上实验结果证明了光学增强结构对这种薄膜吸收层光电探测器的重要性, 其性能尚可进一步提高, 可媲美传统厚膜吸收层光电探测器。

关键词: 有机光电探测器; 反射; 光管理结构; 光电导体

中图分类号: TN65

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2022240

High response organic photodetector based on mirror light management structure

CUI Jiupeng, LIANG Haoqi, SUN Huabin, YU Zhihao, WU Jie, TAN Chee Leong, XU Yong

(College of Integrated Circuit Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing Jiangsu 210003, China)

Abstract: Compared with inorganic material photodetectors, photodetectors prepared with organic semiconductor materials have the advantages of simple fabrication process, easy integration, good flexibility, good ductility, and stable performance. However, the External Quantum Efficiency(EQE) and responsivity are usually low due to the thin absorber layer. Therefore, how to maximize the absorptivity of organic thin-film absorber layers with different optical structures has been extensively studied. In this study, a high-response organic photodetector based on a light-management structure was successfully fabricated. The experimental results show that the dark current is as low as 3.2 nA at a bias of -10 V . For the organic absorbing thin layer, good photocurrent responses were obtained at wavelengths from 260 to 980 nm , and a responsivity of 0.03 A/W was especially obtained at 850 nm . Compared with the pristine device, the organic photodetector with the light-management structure significantly increases the responsivity by 530% , an order-of-magnitude increase in specific detectivity, and a 200% increase in overall quantum efficiency. The above experimental results prove that the optical enhancement structure is important to this thin-film absorber photodetector, and its performance can be further improved to be comparable to traditional thick-film absorber photodetectors.

Keywords: photodetector; reflection; light management structure; photoconductor

将光子转化为电子并提取电信号的光电探测技术, 已成为现代信息社会不可或缺的战略技术之一。作为可实现该功能的光电探测器已用于光学成像、高速通信、国防科技和生物医疗等众多领域。目前, 商用光电探测

收稿日期: 2022-05-13; 修回日期: 2023-03-03

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20200746); 国家自然科学基金资助项目(61804078; 61974070; 52105369); 江苏省青年自然科学基金资助项目(BK20180759; BK20200746); 江苏省高等学校自然科学基金资助项目(20KJB460008); 南京邮电大学启动基金资助项目(NY218149; NY219003; NY220066; NY220114; NY220077)

器制备主要基于硅锗^[1]、InGaAs^[2-3]、HgCdTe^[4-5]等无机半导体材料。这一类光电探测器虽性能优异，但受限于材料本身，其制备工艺复杂，工作环境要求严苛且中间产物具有毒性，很难用于生物电子与可穿戴设备中^[1,6-7]。随着可穿戴电子设备的进一步发展，有机材料因具备柔韧性和可拉伸性、无需低温工作环境、能够与人体长期紧密结合的优势，成为制造大尺寸、低成本、易于集成的光电探测器的绝佳材料^[8-10]。

与无机材料相比，大部分用作光电探测器的有机材料均为薄膜形态，这种形态存在一定的局限性。如，有机材料对入射光的吸收波段相比无机材料较宽，在光线较为复杂的场景下，有机光电探测器的信噪比相比单色光场景，信噪比较低；相比于无机材料，有机材料普遍具有透光性，其反射比同比较低且透射比同比较高，从而降低了光吸收率等。此外，由于有机材料本身的量子效率(EQE)较低，其载流子迁移率也相对较低。这些性质限制了有机光电探测器的光电转换效率和响应速度，导致有机光电探测器的性能难以达到无机光电探测器的水平。因此，提高有机光电探测器的性能尤为重要，实现方式有两种：一是改变吸收层材料对光子的吸收能力，如换用量子效率更高的有机材料、引入掺杂剂等；二是设计多层结构降低无法被有机层吸收的光的反射率和透射率。以上改进方法可提高有机光电探测器的灵敏度和探测率等性能指标，从而接近或达到无机光电探测器的性能水平。虽然两种方法都能提高光电探测器性能，但与更换有机层材料相比，设计多层结构在器件上更容易实现，也是克服有机材料固有局限性的良好解决方案。用于反射光线的多层结构设计形式有多种，较为典型的为 Eugene Hecht 编写的光学书籍^[11]中提到的单层膜反射镜、多层周期系统和反射相位光栅等。其中，利用单层膜金属反射镜对光线的宽带反射特性，可制备可见光有机光电探测器等^[12]。对于多层周期系统^[13-15]和反射相位光栅结构，可通过调整参数实现对特定波长范围内光线的反射。这种方式解决了传统有机光电探测器高透射率的缺点，同时，因为反射，大部分需经过有机活性层的光线再次返回到该层，即实现光线在有机活性层中的二次光电转换，产生更多光电流。此外，通过特殊设计的反射结构，探测器可选择性透射其他波长光线，降低了有机活性层对其他波长光线的吸收，即降低了噪声。由此，在反射镜系统提升有机光电探测器光电流和降低噪声的共同作用下，相比于普通的有机光电探测器，带有反射镜系统的有机光电探测器在信噪比提高的同时响应度也有所提高。

本文提出了一种具有反射镜光管理结构的高响应有机光电探测器，其中光电探测器采用光电导体结构，反射镜系统采用金属单层膜反射镜结构。通过将反射镜系统集成在探测器衬底下方，实现反射镜系统结构和功能的灵活设计以及对有机光电探测器类型和工艺的兼容，在 260~980 nm 光波长范围内其性能均得到较大提升。

1 实验材料及过程

实验所需材料主要包括以下 3 部分：探测器材料、衬底材料和反射镜材料。探测器材料采用聚[(并二噻吩)-交替-(2,5-二(2-辛基十二烷基)-3,6-二(噻吩基)-吡咯并吡咯二酮)](Dithiophene)-alternating-(2,5-Bis(2-octyldecyl)-3,6-bis(thiophenyl)-Pyrrolopyridone, DPPT-TT)作为有机活性层，其分子结构及对各波段的光吸收率如图 1 所示。可以看出，在红外光波段，DPPT-TT 对于 800 nm 左右的光具有较高的吸收率，具备制成有机红外光电探测器的潜力。电极部分蒸镀厚度为 50 nm 的金(Au)，衬底材料选用边长为 15 mm 的高透光率耐高温玻璃。反射镜选用 100 nm 厚的铝(Al)金属单层膜反射镜，这是由于 Al 对于波长范围在 200 nm~5 μm 的光线具有 80% 以上的反射率^[16]。

具体制备流程包括探测器制备和反射镜制备，其制备流程不分先后，可根据设计方案组合执行，重点在于保证器件整体质量，避免对其造成如摩擦、振动和腐蚀等物理化学损伤。

首先，对衬底进行溶液清洗、等离子体和紫外线-臭氧表面处理等过程，起到清洁、刻蚀、活化、改性以及改善衬底表面亲水性的作用；随后，在玻璃衬底背面进行磁控溅射金属薄膜，得到器件的反射镜部分；最后，在处理

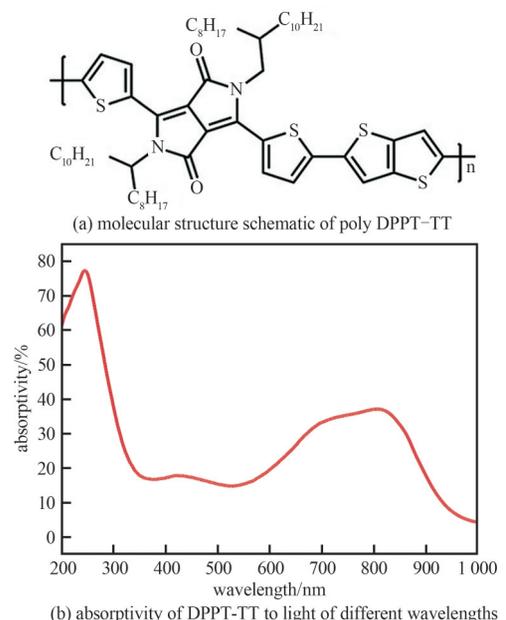


Fig.1 Molecular structure and optical properties of DPPT-TT

图1 DPPT-TT 分子结构及光学特性

过的玻璃衬底表面制备光电导体型有机光电探测器，完成实验。器件具体形貌如图 2(a)所示。

器件整体结构示意图如图 2(b)所示，包括有机光电探测器、透明衬底和反射镜系统 3 部分。其中，有机光电探测器部分是指基于有机薄膜制备而成的光电导体、光电二极管或光电晶体管，负责将直接入射到有机活性层和从反射镜系统反射回有机活性层的光信号转化为电信号，实现探测功能；透明衬底部分负责将射出有机活性层的光透射到反射镜系统，这一部分对衬底的透光率有较高要求；反射镜系统则负责将投射到该层的光再次经过透明衬底反射回有机活性层中。这 3 部分结构构成了一个完整的光管理结构，实现对入射光的最大化吸收，提高外量子效率，从而提高器件性能。同时，因为探测器部分和反射镜系统分置于透明衬底两侧，避免了光管理结构对探测器结构产生不良影响。

整个器件的核心在于透明衬底的透光率以及反射镜系统的结构设计。透光率可通过更改衬底材料实现，本研究重点关注反射镜系统的结构设计。因为反射镜系统对光线的反射，增加了通过有机光电探测器的光吸收层的光程，提高了有机活性层所吸收的光子数，从而提高探测性能。

2 实验结果及分析

如图 3 所示，在 850 nm 光源照射下测试了有/无 Al 反射镜的两种器件的电流-电压曲线。测试所用的光源光功率密度设定为 0.03 mW/mm²。

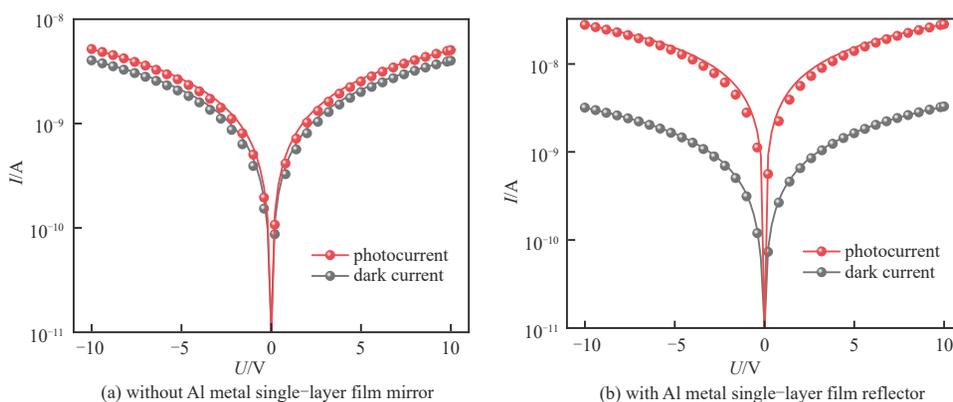


Fig.3 I-U curves of organic photoconductor detector(850 nm)
图 3 有机光电导体型探测器的电流-电压曲线(850 nm)

图 4 为有/无 Al 金属单层膜反射镜的有机光电导体型探测器在各个波段下的开关比。图 5 为在不同波长的光源下，有/无 Al 金属单层膜反射镜的有机光电导体型探测器的不同性能参数曲线，包括器件的响应度、比探测率(D*)及外量子效率(EQE)。

从图中可以看出：Al 金属单层膜反射镜能大幅提升单一有机光电导体型探测器的光电流，且性能提升后的曲线与有机材料对于不同波长的光吸收谱曲线基本吻合。这说明 Al 金属单层膜反射镜并不能改变有机材料对不同波长的光的固有吸收能力，只能最大化有机材料对光的吸收效率，提升器件性能。

此外，器件在 260~365 nm 的紫外波段具有明显的峰值，但目前暂无相关理论提出过分析结果。导致此现象的可能原因是：因为器件表面覆盖插指型金(Au)电极，其对紫外波段的反射率^[6]相比红外波段较低，因此，入射光从正面射入器件时，紫外波段的光线入射损耗更小，由此获得了更高的 EQE。

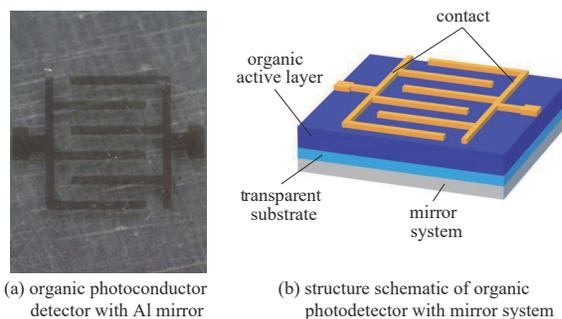


Fig.2 Device entity and hierarchy
图 2 器件实体及层次结构

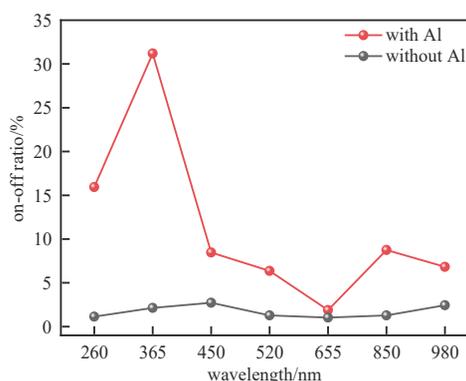


Fig.4 On-off ratio of organic photoconductor detector in each waveband
图 4 有机光电导体型探测器在各个波段下的开关比

表 1 给出了器件在 850 nm 波长的红外光源下的性能参数。

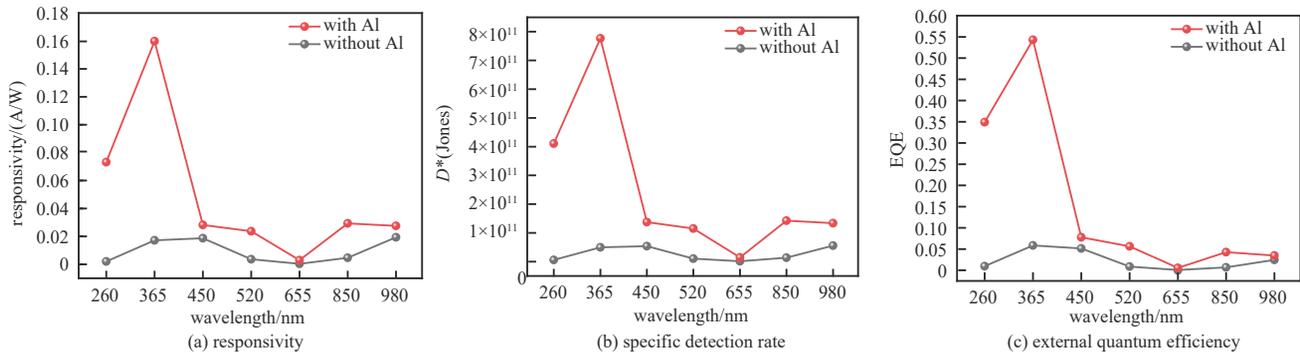


Fig.5 Performance parameters of organic photoconductor detector with Al metal single-layer film mirror

图 5 有 Al 金属单层膜反射镜的有机光电导体型探测器的性能参数

表 1 有/无铝金属单层膜反射镜的有机光电导体型探测器的各项性能参数(850 nm)

Table1 Performance parameters of organic photoconductor detector with/without Al metal single-layer film mirror(850 nm)

parameters	on-off ratio	$R/(A/W)$	$D^*(Jones)$	EQE
with Al	8.753 98	2.93×10^{-2}	1.42×10^{11}	0.043
without Al	1.280 40	4.65×10^{-3}	1.34×10^{10}	0.007
Amp./%	583.7	529.8	964.3	529.8

综上所述可得：有 Al 金属单层膜反射镜的有机光电导体探测器的性能提升是由于反射镜系统使入射光在有机活性层中的光程增加，更多光子转化为电子，增加了由入射光子产生的净光电流。即反射镜光管理结构改善了光电导增益，从而提升了器件探测性能。值得注意的是，Al 金属单层膜反射镜对 200 nm~5 μm 的光源都具有很高的反射率，对于宽光谱有机光电探测器具有很大的性能增强效果；但对于某些窄带有机光电探测器并不适合，其需要对特定波长范围内的光具有高反射率，而对其他波长的光具有低反射率，此时需要考虑其他反射镜系统以适应工作需求。

3 结论

本文描述了一种基于反射镜光管理结构的高响应有机光电探测器的制备过程，反射镜系统的作用体现在将透过有机光电探测器的光以高反射比反射回有机活性层中，增加光线在有机活性层中的光程，达到降低光透射率、提高光吸收率，从而提高器件性能的效果。通过反射镜系统的结构，器件可以实现宽带或窄带工作。本研究中所制备的器件适用于宽带工作，在近紫外到近红外波段内均具备较高的性能。此外，由于探测器和反射镜系统分置于透明衬底两侧，二者结构可进行灵活设计，工艺兼容性高。

未来，将对器件的整体结构和工艺进一步优化，解决有机材料本身较薄、光电导增益较低、反射镜系统的反射率受光的入射角影响而改变等问题。同时，减少器件制造过程中产生的一些缺陷，提高器件质量，使器件在工作过程中性能更稳定。此外，虽然金属单层膜反射镜可提高器件的性能，但对于实际应用中所需的光电探测器存在一定的局限性，即金属薄膜对于入射光的反射是宽带的，其作用范围可从紫外波段覆盖到红外波段，因此并不适用于某些特定场景下的光电探测。下一步研究需考虑其他反射镜系统，如分布式布拉格反射镜系统等，其可以根据入射光波长的带宽设计具体结构，实现对某一波段的高反射率，针对工作范围增强器件性能。

参考文献：

- [1] MICHEL J, LIU J, KIMERLING L C. High-performance Ge-on-Si photodetectors[J]. Nature Photonics, 2010,4(8):527-534. doi: 10.1038/nphoton.2010.157.
- [2] SONG Bowen, SHI Bei, ŠURAN-BRUNELLI S T, et al. Low dark current and high speed InGaAs photodiode on CMOS-compatible silicon by heteroepitaxy[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2022,28(2:Optical Detectors): 1-8. doi:10.1109/JSTQE.2021.3123052.
- [3] SUN Chaoyi, SUN Duo, BO Yang, et al. Fabrication and performance analysis of infrared InGaAs polarimetric detector with complete coverage of superpixel-structured grating[J]. Infrared Physics & Technology, 2022(123): 104066. doi: 10.1016/j.infrared.2022.104066.
- [4] MADEJCZYK P, GAWRON W, KEBŁOWSKI A, et al. Higher operating temperature IR detectors of the MOCVD grown HgCdTe

- heterostructures[J]. Journal of Electronic Materials, 2020,49(11):6908–6917. doi:10.1007/s11664-020-08369-3.
- [5] PATTEN E A, GOETZ P M, VILELA M F, et al. High-performance MWIR/LWIR DUAL-BAND 640×480 HgCdTe/Si FPAs[J]. Journal of Electronic Materials, 2010,39(10):2215–2219. doi:10.1007/s11664-010-1294-1.
- [6] SARAN R, CURRY R J. Lead sulphide nanocrystal photodetector technologies[J]. Nature Photonics, 2016,10(2):81–92. doi:10.1038/nphoton.2015.280.
- [7] CHEN Hongyu, LIU Hui, ZHANG Zhiming, et al. Nanostructured photodetectors: from ultraviolet to terahertz[J]. Advanced Materials, 2016,28(3):403–433. doi:10.1002/adma.201503534.
- [8] BAEG K J, BINDA M, NATALI D, et al. Organic light detectors: photodiodes and phototransistors[J]. Advanced Materials, 2013,25(31):4267–4295. doi:10.1002/adma.201204979.
- [9] OSTROVERKHOVA O. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications[J]. Chemical Reviews, 2016,116(22):13279–13412. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00127.
- [10] LI Ning, LAN Zhaojue, CAI Linfeng, et al. Advances in solution-processable near-infrared phototransistors[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019,7(13):3711–3729.
- [11] HECHT E, ZAJAC A. Optics[M]. Boston: Addison-Wesley, 1974.
- [12] FABIAN M, LEWIS E, NEWE T, et al. Optical fibre cavity for ring-down experiments with low coupling losses[J]. Measurement Science and Technology, 2010,21(9):094034. doi:10.1088/0957-0233/21/9/094034.
- [13] KIM S H, KO J H, YOO Y J, et al. Single-material, near-infrared selective absorber based on refractive index-tunable Tamm plasmon structure[J]. Advanced Optical Materials, 2022,10(6):2102388. doi:10.1002/adom.202102388.
- [14] ZHI Ting, TAO Tao, LIU Bin, et al. High performance wide angle DBR design for optoelectronic devices[J]. IEEE Photonics Journal, 2021,13(1):1–6. doi:10.1109/JPHOT.2021.3050761.
- [15] MACLEOD H A. Thin-film optical filters[M]. 4th ed. Leiden: CRC press, 2010.
- [16] PANAGOPOULOS C N, MARKAKI A, HONTZOPOULOS E. Excimer laser treatment of copper-coated mild steel[J]. Journal of Materials Science, 1997,32(6):1425–1430. doi:10.1023/A:1018589514262.

作者简介：

崔久朋(1998-), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为红外光电探测器设计制造及性能评估. email: 1220024129@njput.deu.cn.

梁浩琪(1998-), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为红外光电探测器设计制造及性能评估.

孙华斌(1987-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为有机半导体器件.

于志浩(1989-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为二维半导体器件与电路、铁电存储器与存算一体电路.

吴洁(1992-), 女, 博士, 讲师, 硕士生导师, 主要研究方向为半导体器件物理、微电子封装及组装、先进连接技术等.

TAN Chee Leong (1981-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为集成电路微纳制造工艺、半导体及光子器件图案化技术等.

徐勇(1978-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为微纳半导体器件.