

## 非富勒烯掺杂对平面异质结有机光电探测器的光电特性影响

单正叶 刘頔 张侃 倪程鹏 孙金芳 程斌

### Effect of non-fullerene doping on the photoelectric properties of planar heterojunction organic photodetectors

SHAN Zheng-ye, LIU Di, ZHANG Kan, NI Cheng-peng, SUN Jin-fang, CHENG Bin

#### 引用本文:

单正叶, 刘頔, 张侃, 倪程鹏, 孙金芳, 程斌. 非富勒烯掺杂对平面异质结有机光电探测器的光电特性影响[J]. *中国光学*, 2026, 19(1): 19–28. doi: 10.37188/CO.2025–0114

SHAN Zheng-ye, LIU Di, ZHANG Kan, NI Cheng-peng, SUN Jin-fang, CHENG Bin. Effect of non-fullerene doping on the photoelectric properties of planar heterojunction organic photodetectors[J]. *Chinese Optics*, 2026, 19(1): 19–28. doi: 10.37188/CO.2025–0114

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2025–0114>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于半导体性单壁碳纳米管/富勒烯异质结的高性能透明全碳光电探测器

High-performance transparent all-carbon photodetectors based on the semiconducting single-walled carbon nanotube/fullerene heterojunctions

中国光学 (中英文). 2023, 16(5): 1243 <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0243>

#### 基于AsP/MoS<sub>2</sub>异质结的偏振光电探测器

A polarization-sensitive photodetector based on a AsP/MoS<sub>2</sub> heterojunction

中国光学 (中英文). 2021, 14(1): 135 <https://doi.org/10.37188/CO.2020–0189>

#### 石墨烯/硅异质结光电探测器的制备工艺与其伏安特性的关系

Relationship between the preparation process of the graphene/silicon hetero-junction photodetector and its voltage-current characteristics

中国光学 (中英文). 2023, 16(5): 1149 <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0259>

#### 基于碳纳米薄膜/砷化镓范德华异质结的高性能自驱动光电探测器研究

High-performance self-powered photodetectors based on the carbon nanomaterial/GaAs vdW heterojunctions

中国光学 (中英文). 2022, 15(2): 373 <https://doi.org/10.37188/CO.2021–0149>

#### 拓扑量子材料光电探测器研究进展

Recent progress and prospects of topological quantum material-based photodetectors

中国光学 (中英文). 2021, 14(1): 43 <https://doi.org/10.37188/CO.2020–0096>

#### 二维材料异质结高灵敏度红外探测器

Highly sensitive infrared detector based on a two-dimensional heterojunction

中国光学 (中英文). 2021, 14(1): 87 <https://doi.org/10.37188/CO.2020–0139>

文章编号 2097-1842(2026)01-0019-10

# 非富勒烯掺杂对平面异质结有机光电探测器的光电特性影响

单正叶<sup>1\*</sup>, 刘 颀<sup>2</sup>, 张 侃<sup>1</sup>, 倪程鹏<sup>1</sup>, 孙金芳<sup>1</sup>, 程 斌<sup>3</sup>

(1. 安徽信息工程学院 通识教育与外国语学院, 芜湖 241003;  
2. 中国科学技术大学 中国科学院量子信息重点实验室, 合肥 230026;  
3. 湖北省教育厅教育技术装备处, 武汉 430071)

**摘要:**研究了在 P3HT:PC<sub>71</sub>BM 的平面异质结有机光电探测器体系中掺杂非富勒烯小分子 IEICO-4F 到受体部分对该器件光电特性的影响。采用溶液法制备不同掺杂比例的活性层薄膜, 通过电流-电压特性、外量子效率、紫外-可见-近红外吸收光谱及光致发光光谱等表征手段, 结合原子力显微镜分析形貌演变规律。实验结果表明, IEICO-4F 的引入显著拓宽活性层吸收光谱, 拓宽至近红外区域 (700~900 nm), 并通过互补吸收光谱提升光量子捕获效率。当优化掺杂比例为 30% 时, 器件的光电流密度从 19.17 mA/cm<sup>2</sup> 提升至 27.25 mA/cm<sup>2</sup>, 探测率从 0.78×10<sup>12</sup> Jones 提升到 1.45×10<sup>12</sup> Jones。形貌分析证实 IEICO-4F 优化了 PC<sub>71</sub>BM 的相分布, 形成更精细的互穿网络结构, 促进电荷转移并降低串联电阻, 研究同时发现过量掺杂会破坏相分离平衡, 影响载流子分离和流入, 导致电子-空穴的传输不平衡。该工作揭示了非富勒烯受体掺杂对传统聚合物——富勒烯体系的多重调控作用。研究发现通过光谱拓宽与形貌优化的协同机制可有效提升器件光电性能, 为有机光电探测材料体系的设计提供了新思路。

**关键词:** 平面异质结; 有机光电探测器; 吸收光谱; 电荷转移

中图分类号: TP394.1; TH691.9 文献标志码: A doi: 10.37188/CO.2025-0114 CSTR: 32171.14.CO.2025-0114

收稿日期: 2025-09-01; 修订日期: 2025-09-28

基金项目: 安徽省高等学校科学研究项目(自然科学)(No. 2024AH050645, No. 2025AHGXZK30157); 安徽省高等学校省级质量工程项目(No. 2024dzxkc147)资助的课题

Supported by the Natural Science Foundation of the Higher Education Institutions of Anhui Province, China (No. 2024AH050645, No. 2025AHGXZK30157); the Quality Project for Higher Education Institutions of Anhui Province, China (No. 2024dzxkc147)

# Effect of non-fullerene doping on the photoelectric properties of planar heterojunction organic photodetectors

SHAN Zheng-ye<sup>1\*</sup>, LIU Di<sup>2</sup>, ZHANG Kan<sup>1</sup>, NI Cheng-peng<sup>1</sup>, SUN Jin-fang<sup>1</sup>, CHENG Bin<sup>3</sup>

(1. *General Education & Foreign Language College, Anhui Institute of Information Technology, Wuhu 241003, China;*

2. *CAS Key Laboratory of Quantum Information, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;*

3. *Office of Educational Technology and Equipment, Hubei Provincial Department of Education, Wuhan 430071, China)*

\* *Corresponding author, E-mail: zydan@iflytek.com*

**Abstract:** This study investigates the impact of doping the non-fullerene small molecule IEICO-4F into the acceptor component of a planar heterojunction organic photodetector based on the P3HT : PC<sub>71</sub>BM system on the device's optoelectronic properties. The active layer films with different doping ratios were fabricated using a solution process. Characterization techniques including current-voltage measurements, external quantum efficiency, ultraviolet-visible-near-infrared absorption spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy were employed, combined with atomic force microscopy to analyze morphological evolution. Experimental results demonstrate that the introduction of IEICO-4F significantly broadens the absorption spectrum of the active layer into the near-infrared region (700–900 nm) and enhances photon capture efficiency through complementary absorption spectrum. At an optimized doping ratio of 30%, the device's photocurrent density increases from 19.17 mA/cm<sup>2</sup> to 27.25 mA/cm<sup>2</sup>, and the specific detectivity improves from 0.78×10<sup>12</sup> Jones to 1.45×10<sup>12</sup> Jones. Morphological analysis confirms that IEICO-4F optimizes the phase distribution of PC<sub>71</sub>BM, forming a finer interpenetrating network structure that facilitates charge transfer and reduces series resistance. The study also reveals that excessive doping disrupts the phase separation balance, adversely affecting carrier separation and transport, leading to an imbalance in electron-hole transport. This work highlights the multifaceted regulatory effect of non-fullerene acceptor doping on traditional polymer: fullerene systems, effectively enhancing device performance through the synergistic mechanisms of spectral broadening and morphological optimization, thereby providing new insights for the design of organic photodetector material systems.

**Key words:** planar heterojunction; organic photodetectors; absorption spectrum; charge carrier transport

## 1 引 言

有机光电探测器(OPDs)作为新一代光电子器件的核心组件,因具有可溶液制备、柔性兼容及光谱响应可调等特性,在医疗成像、环境监测、信息安全等领域展现出巨大潜力<sup>[1-2]</sup>。在以往的研究中,器件大多是基于聚合物给体与富勒烯受

体共混的体异质结结构,其中 P3HT : PC<sub>71</sub>BM 体系因价格低廉、性能稳定,而受到广泛研究<sup>[3]</sup>。该结构虽能通过纳米级互穿网络促进激子解离,但存在形貌不可控、表面粗糙度高的问题,易引入缺陷态,从而导致非辐射复合,增加暗电流<sup>[4]</sup>。近年来,平面异质结 (PHJ) 凭借其有序层状结构和低界面复合损失,在低噪声有机光电探测领域备受关注<sup>[5-6]</sup>,然而,其较窄的光吸收范围限制了光

量子效率。与此同时,非富勒烯小分子材料的兴起为解决这一问题提供了新思路,例如 IEICO-4F 由于在近红外区域具有高吸收特性而在有机太阳能电池中实现效率突破<sup>[7]</sup>。

已有研究表明,非富勒烯小分子掺杂可显著优化光电器件性能。例如, Wu 等人在 MAPbI<sub>3</sub>/PC<sub>61</sub>BM 与 PTB7-T 体系中引入 IEICO-4F 形成双电子传输层结构,该器件在近红外区域实现了 0.518 A/W 的响应度<sup>[8]</sup>。此外, Matilde Brunetta 等人利用 DPP-2TBT : IEICO-4F 的体异质结 (BHJ) 结构使 OPD 在 -2 V 偏压下表现出  $6.88 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> 的低暗电流密度<sup>[9]</sup>。然而,这些研究多集中于单独使用非富勒烯材料或体异质结结构,对非富勒烯 (NFAs) 作为掺杂剂引入聚合物:富勒烯 PHJ 体系的探索仍不足<sup>[10]</sup>。现有问题包括:(1) 掺杂浓度对形貌的调控缺乏定量阈值<sup>[11]</sup>;(2) 电子-空穴迁移率失衡加剧复合损失<sup>[12]</sup>;(3) 近红外吸收拓宽与电荷传输的关联机制尚未完全清晰<sup>[13-17]</sup>。

本研究以 P3HT : PC<sub>71</sub>BM 平面异质结体系为基础,通过在 PC<sub>71</sub>BM 受体中掺杂非富勒烯小分子 IEICO-4F 与其共混,系统探究其对器件光电特性的影响<sup>[18]</sup>。实验采用溶液法制备不同掺杂比例的活性层薄膜,结合吸收光谱、原子力显微镜及电学表征等手段,揭示 IEICO-4F 在拓宽光谱响应 (700–900 nm)、优化 PC<sub>71</sub>BM 相分布及降低串联电阻中的作用。该工作系统揭示了非富勒烯小分子受体掺杂对聚合物:富勒烯 PHJ 体系的多重协同调控效应,为设计高性能的宽光谱 OPDs 提供新的理论依据。

## 2 实 验

### 2.1 器件制备

本文所制备的平面异质结有机光电探测器的结构由 ITO/ZnO (20 nm)/P3HT (100 nm)/PC<sub>71</sub>BM : IEICO-4F (100 nm)/MoO<sub>3</sub> (15 nm)/Ag (100 nm) 组成,器件结构如图 1(彩图见期刊电子版)所示。以下是该器件的制备过程:

#### (1) ITO 透明导电玻璃基片的预处理

首先用丙酮浸润无尘布擦拭导电面后固定;依次采用洗涤剂/去离子水 (1:3)、丙酮、去离子水、异丙醇进行 70 kHz 超声清洗 (15 min/次);最

后, (60±5) °C 烘干至脱水。在实验前,先对基片进行 15 min 的 UV 处理。

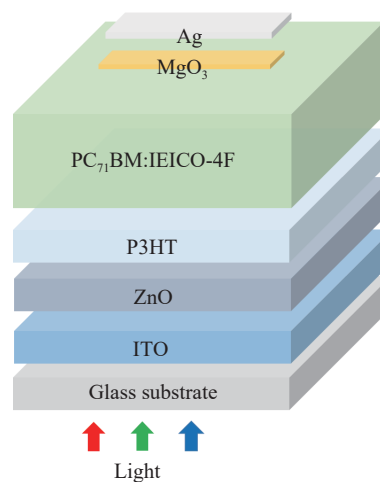


图 1 器件结构图

Fig. 1 The OPDs structure

#### (2) ZnO 电子传输层制备工艺

采用溶胶-凝胶法制备 ZnO 前驱液:将醋酸锌二水合物 (1 g)、乙醇胺 (0.28 g) 溶于 2-甲氧基乙醇 (10 mL),经磁转子搅拌 12 h 形成稳定溶胶。通过旋涂工艺 (6000 rpm, 50 s) 在预处理 ITO 基底上成膜,随后在 150 °C 热台退火 10 分钟,获得 20 nm 厚 ZnO 电子传输层。制备全过程分阶段控制环境:溶液合成在空气氛围进行水解反应,成膜后样品立即转移至 N<sub>2</sub> 手套箱 (H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 含量 <1 ppm) 待用。

#### (3) 活性层薄膜制备工艺

以 P3HT : PC<sub>71</sub>BM : IEICO-4F (1 : 1-X : X) 构建活性层,其中 IEICO-4F 掺杂梯度设置为 10%~50%。首先将 30 mg/mL 浓度的 P3HT 溶解于无水氯苯 (纯度 ≥99.8%),经 80 °C 恒温磁转子搅拌 6 h。通过旋涂工艺 (600 rpm, 30 s) 在 ZnO 电子传输层上成膜,随后 140 °C 热退火 5 min 形成 100 nm 厚的给体薄膜,然后以相同浓度和工艺制备 PC<sub>71</sub>BM : IEICO-4F 共混受体薄膜。

#### (4) MoO<sub>3</sub> 和 Ag 电极制备工艺

采用高真空热蒸发系统 (背底真空 ≤3×10<sup>-3</sup> Pa) 依次沉积 MoO<sub>3</sub> 空穴传输层与阴极 (Ag),其中 MoO<sub>3</sub> (Aldrich, 99.98%) 以 0.1 nm/s 沉积速率进行热蒸发,通过晶体振荡仪实时监控膜厚;随后提升沉积速率至 1 nm/s 完成 Ag 电极蒸镀。

### 2.2 器件表征

器件的性能表征通过以下方法实现:(1) 使用

紫外-可见光谱仪 (Shimadzu UV1700) 和光致发光光谱仪 (Hitachi F-7000) 分别测定活性层的吸收和 PL 光谱; (2) 通过 Keithley 4200 在黑暗和 AM1.5G 光照 (CHF-XM35-500W, 100 mW/cm<sup>2</sup>) 下测量 J-V 特性; (3) 采用校准单色光系统在 -0.1 V 偏压测试 EQE; (4) 利用原子力显微镜 (Agilent 5000) 表征活性层表面形貌; (5) 基于 SCLC 模型制备单载流子器件: 空穴器件 (ITO/PEDOT:PSS (15 nm)/活性层 (200 nm)/MoO<sub>3</sub>(15 nm)/Ag(100 nm)) 和电子器件 (ITO/ZnO(20 nm)/活性层 (200 nm)/Bphen (5 nm)/Ag(100 nm)); 所有数据取自未封装条件下 16 个器件的平均值。

### 2.3 性能参数计算

本文中讨论的器件性能参数有外量子效率 EQE、响应度  $R$ 、比探测率  $D^*$ 、阻抗  $Z$ 、载流子迁移率  $J$ , 计算公式如下<sup>[19-20]</sup>:

$$EQE = 1240 \frac{R}{\lambda}, \quad (1)$$

$$R(\lambda) = \frac{J_{ph}}{L_{light}} = EQE(\lambda) \frac{\lambda q}{hc}, \quad (2)$$

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}} (\text{Jones}), \quad (3)$$

$$Z = R_1 + 1/(1/R_2 + iwC), \quad (4)$$

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_0 \epsilon_r V^2 L^{-3}, \quad (5)$$

其中,  $R$  是器件的响应度, 也是器件性能参数的一种,  $\lambda$  为波长,  $J_{ph}$ 、 $J_d$  分别为光照条件下的光电流和暗电流,  $L_{light}$  为光照强度,  $q$  为库仑中电子电荷的绝对值 ( $1.602 \times 10^{-19}$  C),  $h$  为普朗克常数,  $c$  为真空中的光速, 式 (2) 中响应度的单位为  $A \cdot W^{-1}$ 。式 (3) 中比探测率的单位为 Jones, 对应的国际单位为  $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$ , 定义为当器件敏感元面积为  $1 \text{ cm}^2$ , 测量带宽为  $1 \text{ Hz}$  时, 单位入射辐射功率对应的信噪比。 $R_1$  相当于器件的等效串联电阻,  $R_2$  等效于器件的动态电阻和并联电阻,  $i$  为虚数单位,  $w$  为角频率,  $C$  代表电容, 用于模拟器件的介电效应<sup>[21]</sup>;  $J$  表示电流密度,  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_0$  分别代表了相对介电常数和自由空间的介电常数,  $\mu$  代表电荷迁移,  $V$  代表了外加电压,  $L$  代表活性层的厚度。

## 3 实验结果及分析

图 2(a)~2(b)(彩图见期刊电子版) 呈现了 P3HT、IEICO-4F、PC<sub>71</sub>BM 以及它们混合活性层的吸收光谱。观测结果显示, 采用 IEICO-4F 可将材料的吸收光谱有效拓宽至  $1000 \text{ nm}$ , 且混合活性层在  $500 \text{ nm}$  和  $800 \text{ nm}$  波长处存在两个吸收峰。P3HT 的特征吸收峰位于  $525 \text{ nm}$ , 此峰的出现归因于聚合物主链  $\pi$ - $\pi^*$  堆叠的电子跃迁, 其峰强度紧密关联于 P3HT 分子链间的有序性以及层状结构的堆积状况<sup>[19, 22]</sup>。IEICO-4F 的掺入可强化近红外波段的光捕获能力, 促使器件在整个紫外-可见-近红外光谱区实现高覆盖度。光照与暗态下的器件 J-V 特性曲线分别见图 2(c)~2(d)(彩图见期刊电子版), 性能参数列于表 1。J-V 曲线分析表明, 受体中 IEICO-4F 比例的增加驱动了光电流密度 ( $J_{ph}$ ) 的提升。在 IEICO-4F 掺杂量为 30% 时,  $J_{ph}$  达到最优值  $27.25 \text{ mA/cm}^2$ 。但若继续提高比例至 50%, 则会导致  $J_{ph}$  显著降低。

有机光电器件在反向偏压下的 J-V 特性曲线证实了其具有良好的光电特性。为探究器件高光敏性背后的机制, 对其外量子效率 (EQE) 进行了表征。如图 3(a)(彩图见期刊电子版) 所示, 当施加  $-0.1 \text{ V}$  的反向偏压时, 器件的 EQE 响应在  $1000 \text{ nm}$  以内均可检测到, 并可在  $520 \text{ nm}$  与  $780 \text{ nm}$  波长处观察到响应峰值。该 EQE 与活性层薄膜的吸收光谱高度吻合。进一步分析表明, 在  $300 \sim 900 \text{ nm}$  光谱范围内, EQE 值随 IEICO-4F 的增加呈现系统性提升。然而, 当 IEICO-4F 的添加比例进一步增至 50% 时, EQE 未能继续提高。导致这一现象的原因可能是过量的 IEICO-4F 在活性层内发生聚集<sup>[22]</sup>。在此情况下, 激子在其传输过程中因复合加剧而发生淬灭, 阻碍了高效载流子传输通道的形成。

除了外量子效率, 响应度和比探测率同样是评估有机光电探测器性能的关键参数<sup>[23-24]</sup>。响应度  $R$  表征了入射光子转化为有效光电流的效率, 其变化趋势理论上应与 EQE 保持一致<sup>[19]</sup>, 图 3(b)(彩图见期刊电子版) 和表 1 的结果印证了这一点。分析表明, 在所有的掺杂比例中, 30% 掺杂的器件在  $800 \text{ nm}$  处展现出最高的  $R$  值, 达到

409 mA/W。作为衡量 OPD 灵敏度的核心指标,  $D^*$  主要受器件噪声的限制, 其来源通常包括暗电流散粒噪声、Johnson 噪声和热噪声。在假设暗电流散粒噪声对总噪声电流起主导作用的前提下, 依据公式 (3) 可知, 提升  $D^*$  的途径在于增大  $R$  并降低暗电流密度。各器件的  $D^*$  计算结果汇总于表 1。由图 3(c) 可知, 30% 的 IEICO-4F 掺杂在器件整个 300~1000 nm 的宽光谱范围内均表

现出最高的  $D^*$  值。在  $-0.1$  V 偏压下, 该器件在 800 nm 处获得的  $D^*$  峰值为  $1.45 \times 10^{12}$  Jones, 显著拓宽了 P3HT:PC<sub>71</sub>BM 二元器件在近红外区域的响应。由于同时实现了暗电流的降低和近红外区光谱的光电效应导致的光电流增加, 从而使  $D^*$  增强。综合以上结果, 基于 P3HT:PC<sub>71</sub>BM 二元体系掺杂 IEICO-4F 的器件在紫外-可见-近红外 (UV-Vis-NIR) 波段展现出高效光电探测的潜力<sup>[22]</sup>。

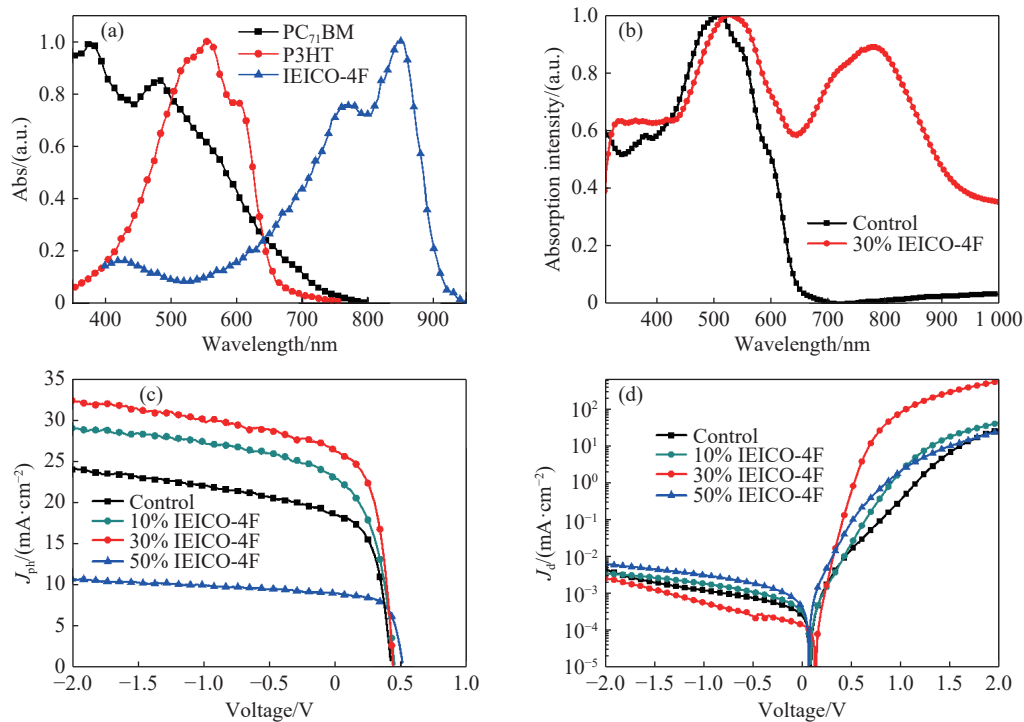


图 2 (a) 活性层三种材料的归一化吸收; (b) 器件活性层的归一化吸收; (c) 在光照条件下, 不同 IEICO-4F 掺杂浓度的器件所呈现的电流密度-电压响应特性; (d) 在暗条件下, 不同 IEICO-4F 掺杂浓度的器件所呈现的电流密度-电压响应特性

Fig. 2 (a) Normalized absorption of the three materials in the active layer; (b) normalized absorption of the device's active layer; (c) current density-voltage characteristics of devices with different IEICO-4F doping concentrations under illumination; (d) current density-voltage characteristics of devices with different IEICO-4F doping concentrations under dark condition

表 1 在  $-0.1$  V 下, 不同 IEICO-4F 掺杂比例时器件的性能参数

Tab. 1 Performance parameters of the device under different doping ratios of IEICO-4F at  $-0.1$  V

	$J_{ph}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$J_d$ ( $\times 10^{-4}$ mA/cm <sup>2</sup> )	$R$ (mA/W)	$D^*$ ( $\times 10^{12}$ Jones)
Control	19.17 ( $\pm 0.35$ )	3.81 ( $\pm 0.32$ )	323.1 ( $\pm 0.01$ )	0.78 ( $\pm 0.18$ )
10%	24.36 ( $\pm 0.42$ )	4.06 ( $\pm 0.27$ )	354.5 ( $\pm 0.03$ )	1.13 ( $\pm 0.25$ )
30%	27.25 ( $\pm 0.39$ )	1.70 ( $\pm 0.18$ )	409.9 ( $\pm 0.01$ )	1.45 ( $\pm 0.14$ )
50%	9.07 ( $\pm 0.34$ )	7.85 ( $\pm 0.22$ )	30.1 ( $\pm 0.02$ )	0.09 ( $\pm 0.11$ )

为研究受体掺杂 IEICO-4F 对平面异质结器件电学特性的影响, 在无光照条件下利用阻抗分析仪测量了器件阻抗, 所得阻抗谱特征曲线见图 4, 具体数值列于表 2。等效电路分析中,  $R_1$  综合表征了活性层体电阻、活性层/电极接触电阻及电极电阻, 对应器件的串联电阻;  $R_2$  则等效于器件的动态电阻与并联电阻;  $C_1$  代表模拟异质结介电行为的器件电容, 如公式 (4) 所示。根据结果显示, 掺杂 30% IEICO-4F 器件的阻抗谱圆弧半径显著小于其他器件, 其  $R_2$  值测定为  $2.01 \times 10^5 \Omega$ ,

明显低于未掺杂平面异质结器件的阻值 ( $2.66 \times 10^5 \Omega$ )。这一差异表明适量引入 IEICO-4F 可有效抑制器件内部的非辐射复合路径和界面缺陷诱导的漏电流,从而显著降低器件的背景噪声电流水平,并在电流密度-电压特性上表现为暗电流的

减小,同时,所有器件的  $C_1$  值保持恒定,证实器件内部未发生明显的电荷积累,所生成的光生载流子得以在电场的驱动下被高效传输并收集至相应电极<sup>[21]</sup>。

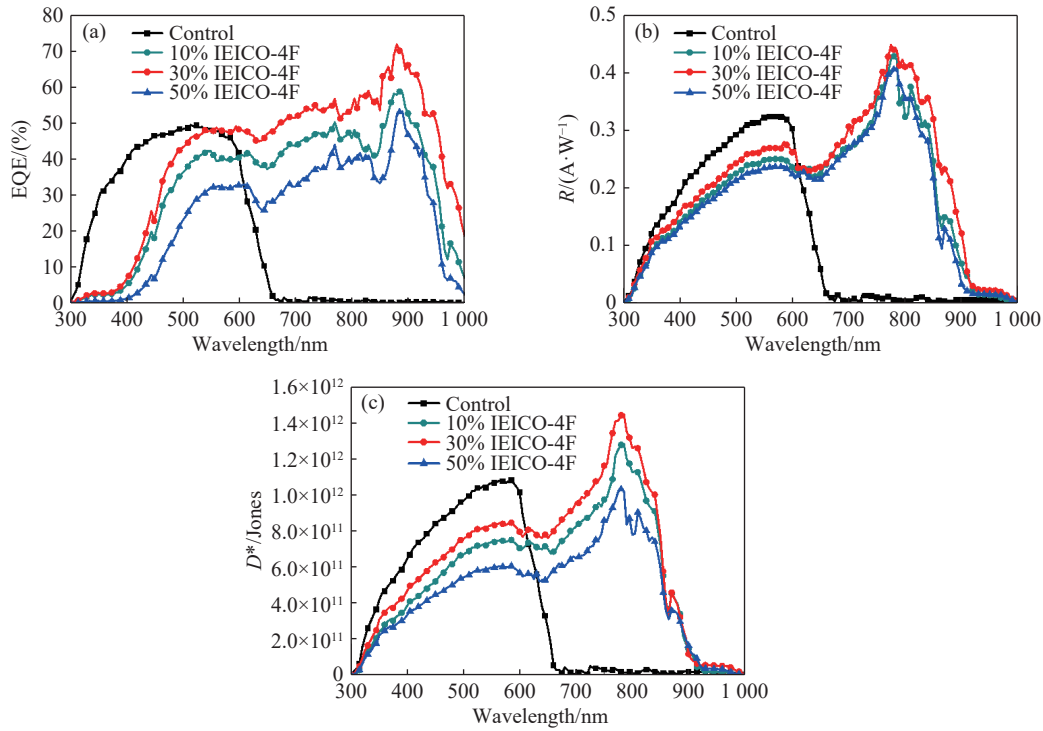


图 3  $-0.1$  V 偏压下不同 IEICO-4F 掺杂比例器件的 (a) EQEs、(b) 响应度及 (c) 探测率

Fig. 3 (a) EQEs, (b) responsivity and (c) detectivity of devices with different IEICO-4F doping ratios at  $-0.1$  V bias

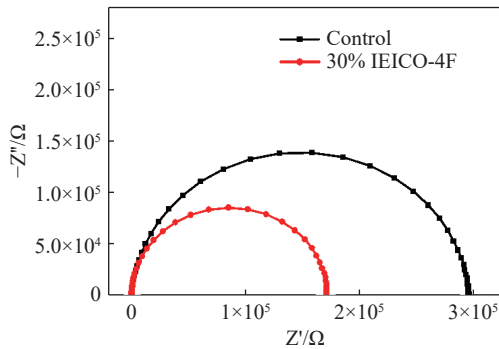


图 4 在无光照条件下器件的阻抗图

Fig. 4 Impedance plot of the device under dark conditions

表 2 不同 IEICO-4F 掺杂比例下的器件阻抗参数  
Tab. 2 Device's impedance parameters under different IEICO-4F doping ratios

	$R_1/\Omega$	$R_2/\Omega$	$C/F$
Control	83.24	$2.66 \times 10^5$	$1.28 \times 10^{-9}$
30%	77.31	$2.01 \times 10^5$	$1.34 \times 10^{-9}$

在 P3HT : PC<sub>71</sub>BM 为平面异质结基础体系中, 当在 PC<sub>71</sub>BM 受体相掺杂窄带隙非富勒烯受体 IEICO-4F 后, 体系的内部载流子活动效率显著提升。这主要体现在: (1) 激子解离界面与路径增加, 除原有的 P3HT/PC<sub>71</sub>BM 界面外, 新增了 P3HT/IEICO-4F 界面和 PC<sub>71</sub>BM/IEICO-4F 界面; (2) 电子传输网络优化, IEICO-4F 与 PC<sub>71</sub>BM 形成互穿混合受体相, 提供更多电子传输路径, 利用两者间的能级梯度实现高效电子转移与运输, 显著提升了电子迁移率并抑制复合。因此, 大幅提高了器件的载流子传输效率和整体性能, 器件的能级图以及激子的传输路径如图 5(a)(彩图见期刊电子版) 所示。

为进一步探究 IEICO-4F 受体对 P3HT : PC<sub>71</sub>BM 体系电荷分离与转移过程的具体作用, 测试了 500 nm 激发光条件下纯 P3HT : PC<sub>71</sub>BM 薄膜以及掺杂 30% IEICO-4F 薄膜的稳态光致发

光光谱, 相关数据如图 5(b)(彩图见期刊电子版) 所示。分析光谱发现, 其主要对应于 P3HT 激子发射的 740~760 nm 波段下, 掺杂 30%IEICO-4F 的薄膜表现出显著的 PL 强度下降, 即激子发生

发进一步淬灭。这表明 IEICO-4F 的加入能更好地收集电荷并将其从活性层薄膜转移到传输层, 从而提升了器件电荷分离的效率<sup>[25]</sup>。

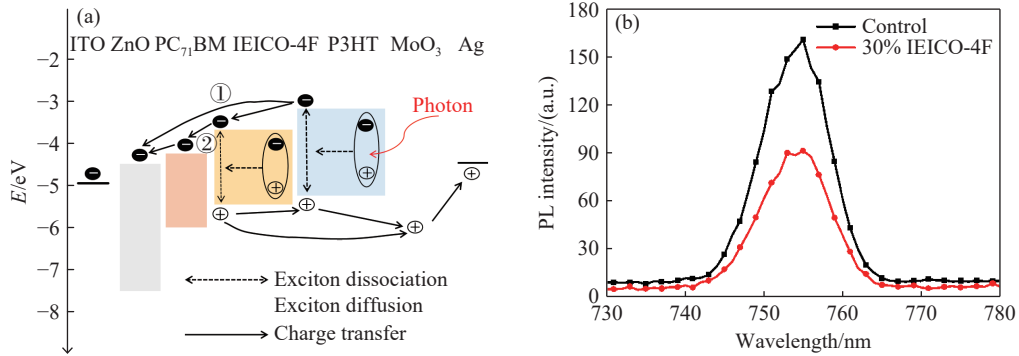


图 5 (a) 活性层材料的能级图以及激子的扩散路径图; (b) 在 500 nm 波长光的激发下, 器件中不同 IEICO-4F 掺杂比例的稳态光致发光光谱

Fig. 5 (a) Active layer energy levels and exciton diffusion pathways; (b) steady-state photoluminescence (PL) spectra of films with varying IEICO-4F doping ratios under 500 nm excitation

为了研究加入 IEICO-4F 受体后的活性层表面形貌, 本实验采用原子力显微镜来进行表征。不同 IEICO-4F 掺杂比例活性层的粗糙度 (RMS) 如图 6(彩图见期刊电子版) 所示, P3HT : PC<sub>71</sub>BM 活性层薄膜的 RMS 为 1.750 nm, 如图 6(a) 所示。随着 IEICO-4F 掺杂比例的增加, 活性层的表面形貌变得更加光滑, 如图 6(b) 所示, 在 P3HT :

PC<sub>71</sub>BM 体系中加入 30% IEICO-4F 后, RMS 粗糙度减小至 1.621 nm。以往研究表明, 非富勒烯小分子受体通常倾向于快速结晶或聚集<sup>[20-21]</sup>, 低浓度的 IEICO-4F 非富勒烯小分子能够分散在富勒烯受体 PC<sub>71</sub>BM 基体中, 它的存在可以抑制 PC<sub>71</sub>BM 自身形成过大的分子聚集<sup>[26]</sup>, 从而使活性层表面变得更加平滑。

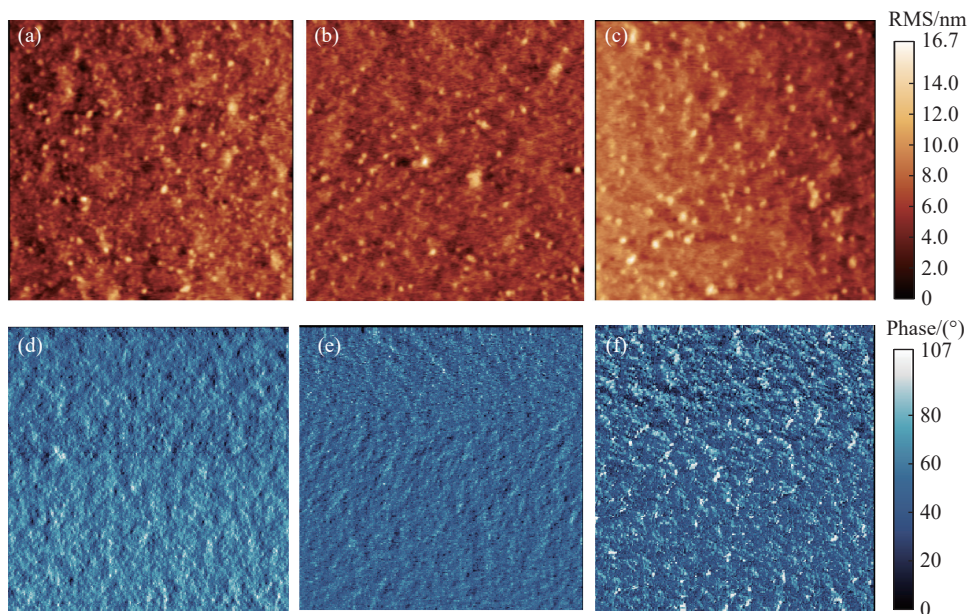


图 6 (a) 无掺杂的 RMS 图; (b) 30% 的 IEICO-4F 掺杂下的 RMS 图; (c) 50% 的 IEICO-4F 掺杂下的 RMS 图; (d) 无掺杂的相图; (e) 30% 的 IEICO-4F 掺杂下的相图; (f) 50% 的 IEICO-4F 掺杂下的相图

Fig. 6 (a) RMS map of undoped system; (b) RMS map with 30% IEICO-4F doping; (c) RMS map with 50% IEICO-4F doping; (d) phase diagram of the undoped system; (e) phase diagram with 30% IEICO-4F doping; (f) phase diagram with 50% IEICO-4F doping

如图 6(d)~6(e) 所示, IEICO-4F 的引入优化了受体的混溶性, 从而形成了更平滑、均一的均匀相。然而, 当 IEICO-4F 的掺杂比例显著增加至 50% 时, 这种改善效应发生逆转, 薄膜形貌反而恶化。如图 6(f) 所示, 体系已跨越相边界, 进入一个易于发生过度相分离的新相区。在此区域内, 过量的 IEICO-4F 分子不再能被 PC<sub>71</sub>BM 有效抑制, 其自身发生了显著结晶与聚集, 在薄膜表面形成了突出的纹理和不均匀区域, 致使 RMS 粗糙度急剧增加至 3.917 nm (如图 6(c) 所示)。相图所示的微观结构有序度提升, 在实际形貌中表现为过度的相分离, 从而在微观尺度引入了大量缺陷与界面, 成为非辐射性的电荷复合位点, 在反向偏压条件下, 载流子在缺陷处复合的几率增大, 影响载流子的分离和注入, 可致使器件性能降低<sup>[19]</sup>。

为探究 IEICO-4F 掺杂对器件迁移率的影响, 本研究采用空间电荷限制电流 (SCLC) 方法, 分别评估了 P3HT : PC<sub>71</sub>BM 二元体系及其掺入不同比例 IEICO-4F 后的载流子迁移率<sup>[26]</sup>。测试中, 单空穴器件的结构为 ITO/PEDOT : PSS/活性层/MoO<sub>3</sub>/Ag, 单电子器件则为 ITO/ZnO/活性层/Bphen/Ag, 迁移率依据公式 (5) 计算。如图 7(彩图见期刊电子版) 所示, 分别为单电子和单空穴器件的  $J-V$  特性曲线。结果显示, P3HT : PC<sub>71</sub>BM 参考体系的电子迁移率为  $1.35 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。当引入 30% IEICO-4F 后, 器件的电子迁移率提升至  $1.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。然而, 进一步提高掺杂浓度至 50% 时, 基于之前的形貌分析可知, 载流子在传输过程中复合几率增加, 影响载流子的移动性能, 导致载流子迁移率下降, 具体的数值如表 3 所示。

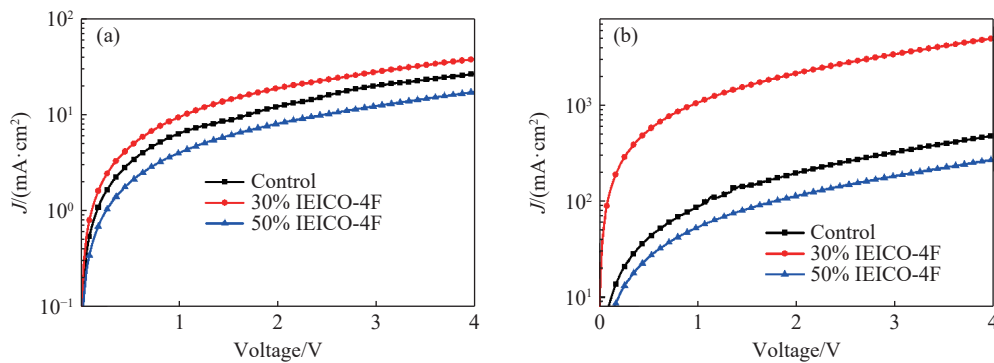


图 7 (a) 不同 IEICO-4F 掺杂比例下单电子器件的  $J-V$  特性曲线; (b) 不同 IEICO-4F 掺杂比例下单空穴器件的  $J-V$  特性曲线  
Fig. 7 (a) The  $J-V$  characteristic curves of single-electron devices with different IEICO-4F doping ratios; (b) the  $J-V$  characteristic curves for hole-only devices with different IEICO-4F doping ratios

表 3 不同 IEICO-4F 掺杂比例下的器件载流子迁移率  
Tab. 3 Device carrier mobility under different IEICO-4F doping ratios

	$\mu_h(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\mu_e(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\mu_e/\mu_h$
Control	$2.38 \times 10^{-4}$	$1.35 \times 10^{-4}$	0.57
30%	$2.79 \times 10^{-4}$	$1.72 \times 10^{-4}$	0.62

综上所述, 适量引入 IEICO-4F 可有效提升器件迁移率, 并促进电荷传输平衡。这种改善有利于电极更高效地收集电荷载流子, 从而为获得更高的  $J_{\text{ph}}$  提供了可能<sup>[25]</sup>。

最后, 研究了基于无掺杂与 30% IEICO-4F 掺杂器件的环境稳定性。两组器件均未经过封装, 在常温常压的储存条件下, 对两组器件进行了为期 7 天的性能稳定性测试, 测试结果展现在

图 8(彩图见期刊电子版) 中。经过 7 天的测试后, 无掺杂器件的光电流密度衰减程度大于 30% IEICO-4F 掺杂的器件, 展现出更加优异的环境稳定性。

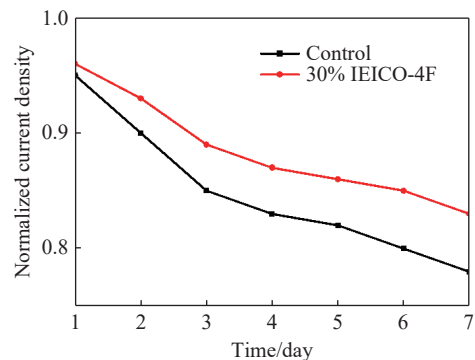


图 8 基于无掺杂和 30% 掺杂器件的稳定性测试  
Fig. 8 Stability tests of undoped and 30% doped devices

## 4 结 论

本研究表明, 将非富勒烯小分子 IEICO-4F 作为光谱拓宽材料引入 P3HT:PC<sub>71</sub>BM 平面异质结体系, 不仅实现了近红外光谱响应的显著拓展, 还通过分子间能级协同与形貌调控的耦合作用, 优化了传统聚合物:富勒烯体系的电荷传输与暗电流抑制。实验证实, 当 IEICO-4F 在受体中的掺杂比例为 30% 时, 活性层表面粗糙度从 1.750 nm 降至 1.621 nm, 使得界面缺陷态密度减少, 从而提升激子解离效率, 并抑制非辐射复合, 暗电流密度降低至  $1.70 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>。通过阻抗谱与载流子迁移率分析, 掺杂后电子-空穴传输平衡性得到显著改善, 串联电阻降低, 电荷提取效率的提升使器件在 -0.1 V 低偏压下, 光电流密度相比于对标体

系下的 19.17 mA/cm<sup>2</sup>, 提升至 27.25 mA/cm<sup>2</sup>, 比探测率从  $0.78 \times 10^{12}$  Jones 提升到  $1.45 \times 10^{12}$  Jones。本工作通过平面异质结结构避免了多相体系中的相分离不可控问题, 同时在近红外区域实现了更高的 EQE。研究还发现, 掺杂浓度对性能调控具有阈值效应: 过量掺杂会破坏受体相分布的均匀性, 引发分子聚集, 导致迁移率失衡与复合损失加剧。尽管目前器件在近红外波段的响应速度仍受限于激子扩散路径的优化空间<sup>[9]</sup>, 但通过能级梯度设计或界面偶极层调控, 可进一步实现宽光谱 (350–900 nm) 范围内光电流的快速响应与三基色均衡探测。本研究从材料掺杂、形貌工程与电荷动力学的多维度协同出发, 为开发兼具宽光谱响应、低暗电流与高探测率的有机光电探测器提供了新策略, 同时为多相异质结体系中能级陷阱与光电倍增机制的探索奠定了实验基础。

### 参考文献:

- [1] ZOU J T, ZHANG SH, TANG X. Recent advances in organic photodetectors[J]. *Photonics*, 2024, 11(11): 1014.
- [2] 葛宇涛, 王薇, 贺紫晗, 等. 视觉感知功能化有机光电器件研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2024, 54(4): 537-551.  
GE Y T, WANG W, HE Z H, *et al.*. Development of organic optoelectronic devices towards visual perception[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2024, 54(4): 537-551. (in Chinese).
- [3] LI ZH J, KONG X Y, LIU Y H, *et al.*. Progress of additives for morphology control in organic photovoltaics[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(6): 109378.
- [4] CHEN X, JIA Z Y, CHEN Z, *et al.*. Efficient and reproducible monolithic perovskite/organic tandem solar cells with low-loss interconnecting layers[J]. *Joule*, 2020, 4(7): 1594-1606.
- [5] ZHANG B, AN N, WU H B, *et al.*. The first application of isoindigo-based polymers in non-fullerene organic solar cells[J]. *Science China Chemistry*, 2020, 63(9): 1262-1271.
- [6] 常铭茹, 石林林, 滑羽璐, 等. 无机纳米颗粒及界面层协同改善倍增型近红外有机光电探测器性能[J]. *发光学报*, 2024, 45(6): 986-995.  
CHANG M R, SHI L L, HUA Y L, *et al.*. Inorganic nanoparticles and interface layer synergistically improve performance of near-infrared organic photomultiplication photodetector[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2024, 45(6): 986-995. (in Chinese).
- [7] ZHANG CH Y, LIU Y Q, LI H X, *et al.*. Stretchable all-small-molecule organic solar cells enabled by polymer elastomer confinement[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2025, 43(2): 271-277.
- [8] LI CH, ZHOU J D, SONG J L, *et al.*. Non-fullerene acceptors with branched side chains and improved molecular packing to exceed 18% efficiency in organic solar cells[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(6): 605-613.
- [9] WU J P, WANG X, TANG X, *et al.*. Low-power and multimodal organic photoelectric synaptic transistors modulated by photoisomerization for UV damage perception and artificial visual recognition[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(25): 2420073.
- [10] ZHANG X N, LI Y X, ZHANG D Y, *et al.*. Molecular dispersion enhances photovoltaic efficiency and thermal stability in quasi-bilayer organic solar cells[J]. *Science China Chemistry*, 2021, 64(1): 116-126.
- [11] LI D H, CHEN X L, CAI J L, *et al.*. Non-fullerene acceptor fibrils enable efficient ternary organic solar cells with 16.6% efficiency[J]. *Science China Chemistry*, 2020, 63(10): 1461-1468.
- [12] KABIR S, TAKAYASHIKI Y, OHNO A, *et al.*. Near-infrared organic photodetectors with a soluble Alkoxy-Phthalocyanine derivative[J]. *Optical Materials*, 2022, 126: 112209.

- [13] 王其, 延玲玲, 陈兵兵, 等. 钙钛矿/硅异质结叠层太阳电池: 光学模拟的研究进展[J]. *物理学报*, 2021, 70(5): 057802.  
WANG Q, YAN L L, CHEN B B, *et al.*. Perovskite/silicon heterojunction tandem solar cells: advances in optical simulation[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(5): 057802. (in Chinese).
- [14] GAO Y, YANG X R, SUN R, *et al.*. All-small-molecule organic solar cells with 18.1% efficiency and enhanced stability enabled by improving light harvesting and nanoscale microstructure[J]. *Joule*, 2023, 7(12): 2845-2858.
- [15] WANG H Y, ZHENG Y F, QIN R H, *et al.*. Highly sensitive panchromatic ternary polymer photodetectors enabled by Förster resonance energy transfer and post solvent treatment[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51(10): 104002.
- [16] RODRÍGUEZ-MAS F, GONZÁLEZ P C, GARCÍA D V, *et al.*. Reuse of P3HT: PCBM-based organic solar cells as photodetectors: extending lifetime in optoelectronic applications[J]. *Results in Engineering*, 2025, 26: 105255.
- [17] KONG T Y, WANG H Y, LIU X Y, *et al.*. Improving the efficiency of bulk heterojunction polymer solar cells via binary-solvent treatment[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2017, 7(1): 214-220.
- [18] 李小丽, 李艳莉, 李冬. 阳离子交换法可控制备 CdS@PbS 核壳量子点及其近红外探测器性能[J]. *应用化学*, 2025, 42(8): 1078-1086.  
LI X L, LI Y L, LI D. Controllable preparation of CdS@PbS core/shell quantum dots via cation exchange and their near-infrared photodetector[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2025, 42(8): 1078-1086. (in Chinese).
- [19] WANG H Y, XING SH, ZHENG Y F, *et al.*. Three-phase morphology evolution in sequentially solution-processed polymer photodetector: toward low dark current and high photodetectivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 3856-3864.
- [20] ZHANG T Y, WINKLER L C, WOLANSKY J, *et al.*. High-performance filterless blue narrowband organic photodetectors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(2): 2308719.
- [21] WANG H Y, ZHENG Y F, ZHANG L, *et al.*. Effect of two-step annealing on the performance of ternary polymer solar cells based on P3HT: PC<sub>71</sub>BM: SQ[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 128: 215-220.
- [22] PARK J S, KIM G U, LEE S, *et al.*. Material design and device fabrication strategies for stretchable organic solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(31): 2201623.
- [23] WANG X, WANG H Y, HUANG W, *et al.*. Realization of high detectivity organic ultraviolet photodetectors by modifying polymer active layer[J]. *Organic Electronics*, 2014, 15(11): 3000-3005.
- [24] 王一铭, 杨博翔, 张华久, 等. 机器学习驱动的钙钛矿发光材料研究进展: 智能设计、性能优化与产业化应用[J]. *应用化学*, 2025, 42(6): 757-775.  
WANG Y M, YANG B X, ZHANG H J, *et al.*. Research progress of machine learning-driven perovskite luminescent materials: intelligent design, performance optimization and industrial application[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2025, 42(6): 757-775. (in Chinese).
- [25] LI W, XU Y L, MENG X Y, *et al.*. Visible to near-infrared photodetection based on ternary organic heterojunctions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(20): 1808948.
- [26] HUO Y, GONG X T, LAU T K, *et al.*. Dual-accepting-unit design of donor material for all-small-molecule organic solar cells with efficiency approaching 11%[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(23): 8661-8668.

#### 作者简介:



单正叶(1991—), 男, 安徽滁州人, 硕士, 讲师, 2016 年于安徽师范大学获得硕士学位, 主要从事光电材料与器件方面的研究。E-mail: [1214187490@qq.com](mailto:1214187490@qq.com), [zydan@iflytek.com](mailto:zydan@iflytek.com)