非“三明治”结构的分子基光电器件

黄鑫鑫, 张磊*

介观化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: zhangleichem@nju.edu.cn

收稿日期: 2020-01-13; 接受日期: 2020-03-09; 网络版发表日期: 2020-03-30

国家自然科学基金资助项目(编号: 21875100)和江苏省自然科学基金青年项目(编号: BK20180338)资助

摘要 传统的分子材料光电器件如太阳能电池和有机发光二极管通常采用“三明治”型垂直结构. 器件通常由透明底电极、薄膜活性层和顶接触电极构成. 该结构优化了光与半导体的相互作用以及载流子的注入和收集, 实际应用广泛. 近些年, 为了降低透明电极的使用成本以及更好地实现非薄膜形态纳米半导体材料的器件构筑, 一些非“三明治”结构的有机光电器件也取得了很大进展: 发展出了具有微米、纳米电极结构的光伏器件、光电导器件、光晶体管器件、纳米间隙电极器件等, 拓展了分子基光电材料的应用研究, 与传统夹心型二极管器件相互补充、相互完善. 本文主要聚焦在各种非“三明治”结构有机光电器件的构筑与功能化, 对有代表性的研究成果进行了总结与评述, 并对其未来的发展进行了展望.

关键词 非“三明治”结构, 垂直结构二极管, 有机光电器件, 分子基光电材料

1 引言

分子基光电器件具有成本低廉, 性能易于调控, 可大面积制备^[1-3]以及适用于可穿戴柔性电子领域^[4,5]等特点, 受到了研究者和产业界的广泛关注. 分子基光电器件的性能和功能不仅与分子半导体材料有关, 可通过控制分子的结构来调控^[6-14], 同时也与器件的结构或构型密切相关^[15-21]. 经过化学家、材料学家数十年的不懈努力, 目前高性能的有机半导体材料已经屡见不鲜, 中国科学家在其中发挥重要作用, 并取得了一系列突破^[17,22]. 展望未来分子基半导体材料的发展, 继续提升器件性能的希望将寄予新颖巧妙的器件结构创新, 以及器件结构与分子设计之间的密切合作^[16,23]. 从产业化的角度, 有机电子真正实现日常生活的实际

应用, 同样需要人们发展出适于大面积、低成本制备与集成的新型器件结构^[24-27]. 因此, 器件结构创新在有机电子学领域一直占有重要地位.

有机半导体器件的结构主要分为两大类, 包括垂直“三明治”结构(图1(a))和平面结构(图1(b)). 由于在光电器件中“三明治”结构占据主流, 因此我们将包括平面结构在内的其它一些新颖结构的光电器件归纳为非“三明治”结构, 它们通常具有阴极和阳极位于半导体活性层同一侧的结构共性, 因此更容易进行器件加工. 传统的垂直“三明治”结构目前在光电器件中应用更为广泛. 顾名思义, 它的器件布局类似于夹心三明治, 由底电极(通常是透明的)、活性层(通常需要是无针孔的均匀薄膜)和顶电极(通常功函数需要与底电极形成显著差异从而产生内建电势)组成. 在该结构中,

引用格式: Huang X, Zhang L. Molecules-based optoelectronic devices beyond traditional sandwich-like device configuration. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 552–565, doi: 10.1360/SSC-2020-0006

图 1 常见的有机光电器件. (a) 传统的“三明治”结构垂直二极管; (b) 平面结构二极管. 结构特点: 电极一和电极二使用不同功函数的材料作为阴极和阳极, 位于半导体层的异侧 (a) 或同侧 (b) (网络版彩图)

Figure 1 Common configurations of organic optoelectronic devices including (a) “sandwich-like” vertical diodes and (b) planar diodes. They share the similarity of both using asymmetric electrodes with different work functions as the cathode and anode respectively, being located either on the same side (planar diode) or opposite side (vertical diode) of the semiconductor (color online).

半导体活性层夹在顶电极和底电极之间. 为了优化光与半导体的相互作用, 常常使用透明导电材料如银纳米纤维、氧化铟锡 (ITO)、石墨烯等作为底电极的主要构筑材料. 由于结构决定了制备工艺, 在“三明治”结构的垂直器件中, 半导体活性层需要承载顶电极的加工制备, 因此: 1) 半导体层必须是高质量的薄膜, 成膜均匀且无针孔, 热稳定性和溶剂稳定性好, 能够经受加工损伤; 2) 顶电极通常需要无侵入的真空工艺进行镀膜加工. 随着溶液法加工制备材料与技术的发展, 以及分子基半导体材料的研究对象从薄膜转向高质量的微纳晶体结构, “三明治”型器件结构越来越多地体现出使用局限. 相对应地, 非“三明治”结构中广泛使用平面电极布局, 器件由水平方向的两电极和横跨电极的活性材料组成. 此类敞开结构的器件允许活性材料与外界环境直接接触, 因此施加温度、光照、磁场、电场等外界调控非常方便, 可以更好地研究材料对外界环境的响应. 通过摆脱透明电极的束缚, 还可以扩展电极材料的选择范围, 更加容易地实现具有柔性的光电子器件. 除此之外, 分子基半导体材料中激子和载流子行为具有明显的各向异性^[28]. 非“三明治”结构的横向器件可作为垂直结构的补充, 更好地研究分子堆积的不同方向上电荷载流子与激发态的传输机制. 再者, 非“三明治”结构的光电器件通常对半导体层的成膜性没有特殊要求, 更加适用于那些具有高度有序

分子堆积的聚集体, 使分子基半导体材料的本征光电性质得以最大化发挥.

综上所述, 探索非“三明治”结构的有机光电器件的设计与构筑对有机电子领域的基础研究和开发应用均具有重要作用. 在本文中, 我们将围绕几种常见的光电功能器件, 特别是光伏器件、光导器件、光晶体管、纳米间隙光电单分子结等进行总结, 并介绍本课题组近些年提出的一些新颖器件结构, 阐述它们在分子纳米材料的器件制备中发挥的独特作用.

2 平面结构有机光伏器件

有机光伏 (organic photovoltaics; OPV) 器件通常基于垂直的“三明治”结构, 即由顶接触电极、薄膜活性层、以及透明的底电极构成. 由于光照必须到达活性层才能引发其中的光吸收、激子分离、电荷传输与提取等过程, 所以要求阳极和阴极中至少一个电极是充分透明的, 这限制了光伏器件中电极材料的选择范围. 例如, 目前应用较为广泛的 ITO (氧化铟锡) 透明电极就存在脆性、价格昂贵、铟资源短缺以及与有机活性材料能级不匹配等问题. 与垂直结构不同的是, 当太阳能电池采取平面结构时, 器件的阴极和阳极位于活性层的一侧, 阴极和阳极之间的区域为感光区域, 既不要求电极具有透明性, 也不要求半导体层必须是均匀薄膜, 因此大大扩展了电极材料的应用范围, 并适应于各种新颖的有机活性材料甚至单个分子. 我们将目前有代表性的非“三明治”结构有机光伏器件的转化效率和测试条件等进行了总结 (表 1).

2.1 横向体异质结光伏器件

体异质结是一种由电子给体和电子受体组成的混合半导体材料. 由于给体和受体在共混后接触界面大, 激子分离效率较高, 体异质结结构是目前有机光伏体系中光电转化效率最高的一类活性层制备策略^[29-31]. 体异质结有机光伏器件的性能受到材料工程诸多因素的影响. 例如, 两种半导体材料的本征性质及混合比例、溶剂用量、添加剂、退火温度等^[32]. 这些因素会影响体异质结材料纳米尺度下的微结构, 从而对有机光伏器件的性能产生影响. 因此, 研究人员亟需阐明体异质结材料的分相成膜机理, 实现微结构的精密调控, 从而提高有机光伏器件的性能, 特别是光电转化效率.

表 1 典型非“三明治”结构有机光伏器件的主要结构及性能参数

Table 1 The properties of some typical “non-sandwich” organic photovoltaic devices

器件结构	异质结种类	光电活性材料	PCE (%)	测试光照条件
横向结构	体异质结 ^[46]	P3HT:PCBM	0.106	5.51 mW cm ⁻² , 白光
	纳米线-薄膜异质结 ^[47]	P3HT:PCBM	0.05	100 mW cm ⁻² , AM1.5
	核壳结构p-n异质结 ^[48]	CuPc:H2TPyP	0.08	5.51 mW cm ⁻² , 白光
	有机-无机材料杂化 ^[58]	P3HT:ZnO	0.018	100 mW cm ⁻² , AM1.5
层状结构	有机给受体共晶 ^[61]	DPTTA:C60	0.27	10 mW cm ⁻² , 白光
	体异质结 ^[62]	C8-BTBT:PTCDI-C8	0.025	100 mW cm ⁻² , AM1.5
纳米筛结构	纳米线-薄膜异质结 ^[21]	P3HT:PTCDI-C8	2.2	2.43 mW cm ⁻² , 500 nm

然而, 垂直体异质结光伏器件属于“三明治”结构, 由两个电极和夹在其中的有机体异质结材料组成. 这种封闭的器件构型不利于对其中体异质结层进行详尽的结构分析. 虽然目前存在的一些光电测试技术和分析方法, 如瞬时光电流(transient photocurrents)^[33]、线性增压区的光生电荷提取(photo-generated charge extraction in a linearly increasing voltage(photo-CELIV))^[34]、飞行时间法(time-of-flight)^[35]、时间分辨的兆赫兹光谱法(time resolved terahertz spectroscopy)^[36]、时间分辨的微波导电法(time-resolved microwave conductivity)^[37]、黑暗条件下的注入空间电荷限制电流法(dark-injection space charge limited current (DI-SCLC))^[38]等可以用来研究垂直结构体异质结的光电性能. 但是这些方法给出的是材料的瞬时光电响应, 而不是稳态的光电转化过程^[39]. 相比之下, 横向体异质结光伏器件由水平放置的两个电极(阴极和阳极)和置于其上或其下的半导体材料组成. 器件具有一个完全敞开的结构, 有机半导体的感光 and 导电区域暴露于外界, 允许一些原位、实时测试方法如显微探针技术和电势测量技术等对其性质进行研究^[40]. 需要指出的是, 体异质结中的电荷收集和复合过程是可逆的, 用横向结构来研究半导体材料水平方向的载流子传输, 可作为对垂直结构分析方法的补充^[41,42], 使人们更好地理解分子材料体异质结当中分子堆积、分相和性质之间的关系.

Dodabalapur等采用横向器件结构对体异质结材料的性质进行了十分详细的研究^[28,39,43,44]. 利用横向器件可以在较大范围内调控两电极间距的优点, 他们研究了光电流与沟道长度的关系, 发现光电流随着器件电极间距长度的增加而增加, 但在间距达到5微米后, 光电流趋于饱和. 结合之前报道的PSBTBT(聚[(4,4-

双-(2-乙基己基)二硫代[3,2-*b*:2',3'-*d*]甲硅烷基)-2,6-二基-*alt*-(2,1,3-苯并噻二唑)-4,7-二基])和PCBM ([6,6]-苯基C61-丁酸甲酯)混合体系空间电荷区(SCR区)长度在2到5微米左右的实验结果^[45], 说明增大器件沟道长度仅仅增加了重结合区(RZ区)的范围大小, 而SCR区达到饱和后, 不能再贡献光电流. 通过原位电势分析技术, 他们得到了详尽的沟道电势图并据此计算出了载流子迁移率、载流子浓度以及双分子重结合系数等体异质结材料的重要参数. 他们还利用电场诱发二次谐波显微技术(electric field induced second harmonic generation microscopy)测定了沟道电场以及载流子迁移率.

2.2 基于一维纳米结构的有机光伏器件

基于一维纳米结构的有机光伏器件可以在纳米尺度上检测材料的光电特性. 例如纳米线、纳米管、纳米带等在研究活性材料的电荷运输、光响应以及光转换等过程中具有很大优势. 而且相比于薄膜材料, 一维材料光陷阱少, 应变弛豫能力强, 材料带隙便于调节, 光反射率更低^[46]. Hu、Cho、Yao等制备了纳米线阵列太阳能电池, 得到了明显的光伏效应^[46-48]. Kim、Zhu等基于单根纳米线制备了太阳能电池, 包括有机与无机杂化的P-N结和纯有机的纳米结构^[49,50].

P3HT(聚(3-己基噻吩))具有较宽的吸收光谱, 高载流子迁移率, 与太阳光匹配的能隙结构, 被广泛应用于有机太阳电池^[32,51-53]. P3HT作为给体与PCBM电子受体材料组合, 作为典型的薄膜异质结用于有机太阳电池研究. 为了进一步增加给受体之间的激子分离界面, 研究人员试图把P3HT:PCBM体异质结中两种组分分别组装成一维结构, 从而改进其性能. Hu等^[46]使

用AAO模板法(anodic aluminum oxide)制备了P3HT:PCBM的体异质结纳米管结构,将纳米管沉积在Al-Au不对称电极上形成平面结构的光伏器件,在 5.51 mW cm^{-2} 白光照射下,其单管的光电转换效率达到0.106%。相比多晶及无定形薄膜材料,通过自组装得到的、具有一维结构的P3HT纳米线有很大的表面积体积比和更好的结晶性,可以较为容易地调控其光学、电荷运输以及光电性能。韩国浦项科技大学Kilwon Cho等^[47]用P3HT纳米线与PCBM的混合物作为活性材料,以Al和 MoO_3/Au 作为不对称电极,制备了横向的非“三明治”结构有机太阳能电池器件(图2)。光照后,光生激子扩散到P3HT纳米线和PCBM界面,二者电子亲和能的差异以及不对称电极形成的内建电场使束缚的电子空穴对分离为自由的电子和空穴,进而被两电极提取,器件的*I-V*曲线表现出明确的光伏特性。光伏器件的开路电压 $V_{\text{oc}} = 0.54 \text{ V}$,短路电流 $I_{\text{sc}} = 75 \text{ nA}$,填充因子 $\text{FF} = 0.2$,功率转换效率 $\eta = 0.05\%$ 。由于该横向结构光伏器件的基底透明,光活性区在上下两个方向均暴露在光场下,所以可以从器件顶面(包括电极和沟道区)和背面(只有沟道区)两个方向施加光照。Kilwon Cho等发现从顶面照光(感光区=电极上+沟道区)得到的短路光电流(75 nA)明显高于背面照光(感光区=沟道区)的短路光电流(25 nA)。这种特别的现象说明在横向结构光伏器件中,光生载流子不仅产生于沟道中,也会产生于电极上。正面和背面照光,短路光电流的差异就源于电极上光生载流子的提取和贡献。值得一提的是,非“三明治”结构的横向器件非常适用于太阳能电池的

图2 基于P3HT纳米线的横向太阳能电池示意图^[47] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic cartoon showing planar organic solar cells constructed by P3HT nanowires ^[47] (color online).

多级串联增压, Kilwon Cho等在柔性衬底上成功集成了4个首尾相连的光伏器件,得到了1.6 V的串联电压输出。

具有核壳结构的p-n异质结纳米线兼有结面积大和激子扩散距离短的双重优势,基于其制备的光伏器件具有独特的应用价值和研究意义。Yao等^[48]在 H_2TPyP 纳米带上生长CuPc,在二者的连结部分,CuPc被包裹在 H_2TPyP 里,形成部分核壳结构的CuPc- H_2TPyP 异质结。其*I-V*曲线展现了典型的二极管特性和整流特性。经过横向光伏器件的制备与性能表征,发现基于单根CuPc- H_2TPyP 核壳异质结的光伏器件开路电压 $V_{\text{oc}} = 0.64 \text{ V}$,光电流密度 $J_{\text{sc}} = 0.029 \text{ mA cm}^{-2}$,填充因子 $\text{FF} = 0.23$,功率转换效率 $\eta = 0.08\%$ 。同时Yao等也验证了这种具有部分核壳结构的纳米线异质结其光伏性能远远高于作为参比的薄膜状的“三明治”型光电器件。

由有机和无机材料组成的杂化太阳能电池,被认为可能替代和改进有机双层和体异质结器件,不但提升其性能,同时也可以用于研究有机和无机材料之间的光诱导电荷转移过程。Kim等^[54]在多壁碳纳米管(MWCNT)的表面沉积P3HT,形成P3HT/MWCNT有机无机杂化的同轴纳米管结构,通过制备平面型光电器件,成功观测到*I-V*曲线呈现线性的光伏效应。通常,线性的*I-V*曲线必然会导致填充因子和光电转换效率的降低。Kim等把这种线性的光伏曲线归结为较薄的P3HT厚度($\sim 20 \text{ nm}$)。在有机无机杂化纳米异质结中,通常选用p型有机半导体作为电子给体,n型无机半导体例如CdSe^[55]、 TiO_2 ^[56]、 ZnO ^[57]等作为电子受体。当无机n型材料制备成一维纳米结构时,由于该结构中载流子迁移率高,电子亲和能大,光伏性能通常会有显著提升。同时,无机半导体纳米结构的热稳定性和环境稳定性相对较高,具有良好的实际应用前景。Yang等^[58]在 ZnO 纳米线表面接枝P3HT,形成P3HT/ ZnO 的核壳异质结纳米线,在模拟太阳光光谱(AM1.5),光功率密度 100 mW cm^{-2} 条件下,单根氧化锌-P3HT纳米线器件的开路电压达到0.4 V。Zhu等^[49]制备了CdS-PPY的同轴纳米线结构,在 6.05 mW cm^{-2} 的光功率密度下,其光电转换效率为0.018%。

相比于有机-无机杂化的p-n异质结纳米结构,合成全有机的p-n异质结纳米结构十分困难。具有有序分子堆积的一维有机单晶p-n异质结的构筑更是极具挑

战性, 这主要是因为构成光电异质结的两种材料必须具有相匹配的界面特性, 比如沿 π - π 堆叠方向的强相互作用, 以及相似的晶格参数等. Hu等^[59]合成了一维CuPc和F₁₆CuPc的异质结单晶, 其方法是先在Si/SiO₂基底上生长CuPc纳米线, 然后以CuPc纳米线为模板生长F₁₆CuPc, 通过横向结构器件的构筑和测试, 观测到异质结单晶具有电子和空穴双极性传输特性, 可用于互补逻辑电路. 此外, 该单晶异质结在5.51 mW cm⁻²的白光激发下表现出明显的整流现象.

2.3 基于给受体共晶的有机光伏器件

以有机给受体(D-A)共晶材料作为活性层的光伏器件是目前的一个重要研究热点. 为了尽可能地增加给受体界面, 理想的体异质结中给体分子与受体分子需要形成“插指”结构: 双向贯通的给受体分子各自为电子和空穴提供高效的传输通道, 减少电荷复合; 给体与受体分别与阳极和阴极接触, 提高光电转换效率. 为了实现这样优异的给受体异质结构, 一个新策略是利用分子尺度共混、排列规则有序的给受体共晶来作为光电活性材料. 例如, 作为电子给体的DPTTA分子(即一种硫桥联的环戊烯, *meso*-二苯基四硫杂[22]环戊烯[2,1,2,1], *meso*-diphenyltetrathia[22]annulene[2,1,2,1])和作为电子受体的C60或C70分子可以形成分子尺度的共晶, 促进光生激子的解离. 给受体分子双向连续的层层堆叠结构可有效提升电子载流子和空穴载流子的运输能力^[60]. Zhang等^[61]用DPTTA和C60形成的共晶作为活性层, 使用两步模版法制备了横向的金-铝不对称电极, 在10 mW cm⁻²的白光照射下, 该器件的PCE = 0.27%, J_{sc} = 0.3 mA cm⁻², V_{oc} = 0.48 V, FF = 0.183. 光电转化能力百倍于作为参比的, 基于DPTTA和C60的双层薄膜结构光伏器件(AM1.5G, 100 mW cm⁻²模拟太阳光下, PCE = 0.0019%). 该研究结果表明, 结构新颖、高度有序、界面丰富的给受体共晶异质结在平面光伏器件结构的帮助下, 有望发挥出巨大潜力.

2.4 层状横向有机光伏器件

在前面描述的纳米结构异质结光伏器件中, 光伏能量转化效率相对于“三明治”型太阳能电池偏低. 这是由于在横向结构的器件中: (1)半导体层经过材料的纳米化, 光吸收能力有所下降; (2)有机半导体中的激子扩散距离较短. 为了增加横向结构光伏器件中的光

与半导体层的相互作用, 如图3所示, 研究者制备了层状横向有机光伏器件. 该结构中两种半导体材料相互层叠, 有明确的界面, 两电极横跨半导体两端. 目前由于微纳加工技术的限制, 该领域的研究成果还不多. 这种非“三明治”型器件结构用于光电转化, 其优点在于: (1)p型和n型界面清晰, 有助于分析界面间的光电转换过程; (2)同时, 横向结构也有利于柔性器件的制备; (3)最重要的是, 多层结构的存在使半导体层吸收光的能力大为提高, 弥补了此前横向结构光伏器件的缺点. Mitsuru Kikuchi等^[62]制备了横向的、两种有机半导体层交错堆叠的多层结构, 选用PTCDI-C8作为电子受体材料, C8-BTBT作为电子给体材料, 二者分别与两电极接触, 其器件的开路电压 V_{oc} = 0.88~1.0 V, 填充因子FF = 0.36~0.48, 其中具有5层PTCDI-C8堆叠的器件其量子效率 η_{EC} = 75%.

2.5 纳米筛电极有机光伏器件

对于分子基光电材料而言, 分子堆积的有序性是半导体具备优秀光电性质(如长程激子扩散、高载流子迁移率、高载流子寿命等)的材料学基础. 例如, 基于分子晶体的有机场效应晶体管, 其载流子迁移率通常高于同种半导体分子作为活性层的薄膜晶体管. 对于有机半导体, 材料在生长过程中的均匀性与材料的结晶性在成核-生长动力学上是相互矛盾的: 为了最大限度地提高结晶度, 成核势垒应该足够高, 成核密度应最小化, 从而有利于生长出高质量的单晶^[63,64]. 而成核势垒越高, 就越不易得到大面积的均匀薄膜, 通常会产成分立而互不连续的多个零散单晶区块^[65-67]. 对“三明治”结构有机光电二极管而言, 大面积、均匀且无针孔薄膜对器件制备成功率是至关重要的, 因而薄膜中分子堆积的有序性常常得不到最大化. 由于在高度有序

图3 层状横向太阳能电池结构^[62] (网络版彩图)

Figure 3 Device model of the multilayer planar organic solar cell ^[62] (color online).

的半分子晶体中, 半导体的载流子迁移率、激子扩散长度等光电性质远远高于同类分子的无定形薄膜态. 因此, 要想充分利用有机晶体以及其它通过自组装制备的有序纳米分子体系实现高性能光电应用, 亟需发展新型的器件结构, 突破传统“三明治”型光电器件结构. Zhang等发明的纳米筛器件构型(图4)在电极布局上介于垂直结构与水平结构之间, 与二者皆不相同, 非常适用于连接那些非薄膜半导体结构如纳米线、微纳晶体异质结等, 很好地实现此前难度较大的单晶异质结光伏器件和超分子纳米线光伏器件可控制备^[21,68,69]. 不同于其它平面型电极布局, 纳米筛电极结构的特点在于百纳米水平的高精度电极间距和极高的电极密度. 光电探测器的响应时间由载流子移动速度(迁移率)和电极间距离决定. 电极间距越窄, 光生电荷被提取的速度越快. 再加上纳米筛电极结构构筑器件时使用的半导体材料的有序性更高, 载流子迁移率大于普通薄膜, 因此, 借助纳米筛电极结构可以制备具有超快响应速度的光电探测器.

借助纳米筛电极的器件结构创新, 可以很容易地构筑双晶体异质结光伏器件^[69]. 如图4(c)所示, 金纳米筛电极可以作为阳极, 筛孔中暴露的重掺杂硅为阴极, LiF作为控制两种晶体接触范围的介电材料, 使PTCDI-C8和TIPS-PEN两种分子基晶体分别与两电极接触, 二者构成异质结二极管. 经过脉冲激光测试, 异质结光伏效应的响应速度在100ns量级.

超分子纳米线也可直接沉积于纳米筛结构电

极^[21], 与预先沉积在筛孔中的P3HT阳极修饰层构成p-n异质结. 与薄膜结构相比, 超分子纳米线具有光吸收效率高, 载流子迁移率高, 光反射损失少等优点^[70,71]. 另外, 纳米筛电极结构中阴极和阳极的距离非常小, 达到100 nm量级, 接近激子在有序分子体系中的扩散长度, 因而激子分离效率和电子空穴收集效率均得到显著优化. 该聚合物/纳米线的p-n结具有快速的光响应(10 ns量级).

以上介绍的纳米筛器件是制备在硅晶片上的, 如果要在该结构上进一步优化有机晶体的生长, 就需要考虑到: 晶体在纳米筛孔内形成成核中心, 随着成核中心的扩大和晶体的延伸, 筛孔侧壁的存在会阻止结晶的继续进行, 因而尚不能形成更大面积的单晶结构. 为了消除晶体生长壁垒, 必须使相邻筛孔之间相互连通. 最近, Zhang等报道了在玻璃和塑料衬底上制备自支撑的纳米筛网状电极支架, 通过该支架不对称地连接p-n双晶体异质结制备高性能光伏探测器^[68]. 如图5所示, 纳米筛结构中的两电极通过金字塔状的PVP分隔开来, 形成不相互接触的自悬浮网格. 该电极间距在500 nm左右, 具有超低的空白电流密度, 说明结构的完整性. 高度有序的大面积双晶体异质结构能够有效地传输电荷并有利于激子运输, 基于柔性自悬浮纳米筛器件构型的双晶体光探测器, 在紫外到近红外(300-820 nm)范围内, 具有快至8 ns的超快的光响应和大约 10^5 的信噪比. 这种新颖的纳米电极结构在制备微纳晶体柔性光电器件方面具有巨大优势, 有望应用于成像电路等场合.

图4 纳米筛电极器件示意图. (a) 纳米筛电极; (b) 超分子纳米线光电器件; (c) 双晶体光伏器件^[68] (网络版彩图)

Figure 4 Schematic images depicting optoelectronic devices based on nanomesh scaffold. (a) Empty nanomesh electrode, (b) nanomesh scaffold bearing supramolecular nanowires and (c) bi-crystal photo-voltaic device enabled by nanomesh electrode ^[68] (color online).

3 有机光电导器件

有机半导体材料具有较大的光吸收系数, 它们是

图5 自支撑纳米筛电极扫描电子显微镜示意图^[68]. (a) 标尺为5 μm; (b) 标尺为400 nm.

Figure 5 Scanning electron microscope (SEM) images taken on the self-supported nanomesh structure with different scales. (a) Scale bar = 5 μm; (b) scale bar = 400 nm ^[68].

光导器件的理想活性材料^[72]。传统的垂直光导器件由两电极夹着有机半导体材料组成^[73-75]。有机半导体层可以是单一组分,也可以是由电子供体和电子受体材料组成的混合层。对于前者,活性材料吸光后的激子生成、激子分离、电荷传输等过程均在同一材料中进行,然而一种材料常常不能同时满足强的光吸收和快速的电荷传输等要求,所以会使其性能较差。对于后者,载流子在混合层的传输速率很低,因为它们要穿过一段很长的网络结构才能达到供体和受体界面^[76],且供体和受体形成的纳米互穿网络,往往使活性层形成被隔离的孤岛,成为载流子的陷阱。一个理想的光导器件要满足高的外量子效率,低的暗电流,高的信噪比,快的响应速度等技术指标,需要设计一个不同于传统垂直结构的新器件结构,把激子产生过程和电荷输运过程分开,而横向结构二极管刚好可以满足该要求^[77,78]。横向聚合物光导器件是近些年的一个研究热点,其结构特点使活性材料暴露于环境中,入射光可直接照射到沟道处,有利于提高器件对外界环境如光、热、声的响应敏感性,从而应用于生物或化学传感器和光探测器。因为横向结构器件的导电沟道较长(通常几十微米以上),对电荷高效分离、光生载流子倍增、降低暗电流、提高响应速度等带来一些挑战,还需进一步提高。

早期关于横向有机光导器件的报道采用双层异质结作为活性层(图6)^[78]。空穴传输速度较快的电荷传输层(CTL)直接覆盖在金插指电极上,其上是具有较强光吸收的激子产生层(EGL),接受光照后产生足量激子。激子在EGL/CTL界面分离,电子与空穴在界面处达到平衡,沟道内空穴的积累大大增加了CTL层的导电性。然而这种结构仍是比较原始的,激子的分离效率还不够高,对活性材料的选择也具有一定局限性。

PIN结构广泛应用于无机太阳能电池^[79-83]和三明治结构的有机光伏器件^[19,84]。Jin等^[85]报道了由P3HT/P3HT:PCBM/PCBM组成的一种PIN横向有机光导器件结构(图7),其中P3HT是P层,P3HT:PCBM是I层,PCBM是N层。该研究显示活性层具有PIN结构的器件其性能比单纯混合结构要提升很多。这可能是因为激子在I层的P3HT:PCBM界面分离,电子和空穴分别通过I层的PCBM和P3HT进入N层和P层,在外电压的作用下向两电极运输。在这里I层作为载流子的源头向N层和P层提供电荷,电子和空穴分别在各自的通路里

图6 双层异质结器件截面示意图^[78]

Figure 6 A cartoon image showing the cross section of the photoconductor diode using bilayer heterojunction as the photo-sensitive layer [78].

图7 (a) PIN结构光导器件示意图及P3HT和PCBM的分子结构; (b) PIN结构的SEM图; (c) P3HT和PCBM的能级图^[85] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic diagram illustrating (a) the configuration of PIN-structured photoconductor devices and the molecular structures of P3HT and PCBM, (b) the SEM image of PIN structure, and (c) the energy level of P3HT and PCBM [85] (color online).

运输,减少了电荷复合的几率。

另外一种实现高性能光导器件的策略是利用具有独特性质的纳米颗粒与有机材料混合。Han等^[86]报道了一种用Ag纳米颗粒(Ag-NP)作为空穴储存库来降低暗电流的方法(图8)。暗电流是光导器件一个非常重要的参数,只有稳定的、极低的暗电流才能保证较高的光响应和稳定的性能。通常,采用降低电子传输材料比例的办法来降低暗电流,但是与此同时也会带来另外一个麻烦,即激子分离效率大大降低,从而光电流

图 8 (a) 基于银纳米颗粒的光导器件示意图; (b) 银纳米颗粒AFM形貌图; (c)(d) PffBT4T-2OD:PC₆₁BM (D/A ratio = 1:1.2)SEM形貌图^[86] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic of the Ag particles based photoconductor, (b) the AFM morphology of Ag particles layer, (c) and (d) the SEM morphology of the thin film made of PffBT4T-2OD:PC₆₁BM (D/A ratio = 1:1.2) ^[86] (color online).

难以提升. Han等报道的光导器件结构为: 石英基底/AgNPs/PMMA(30nm)/PffBT4T2OD:PC₆₁BM/Ag-Ag电极. 当Ag纳米颗粒接受光照后, 空穴被Ag-NP束缚并储存在其中, 当移走光源, Ag-NP中的空穴被释放出来, 通过隧穿效应穿过PMMA进入活性层, 与光生电子结合, 从而降低了暗电流. 然而对于没有Ag-NP的器件, 黑暗条件下由于电子很难在如此长的沟道里被电极迅速提取, 沟道内会存在大量电子, 产生较大的暗电流.

基于纳米线的横向结构光导器件也是目前热门的一个研究领域. 对于传统的体异质结器件, 体异质结内随机的通路会增加光生载流子的重结合几率从而限制光转换效率的提高^[85]. 体异质结的厚度通常需要达到几百纳米才能有效地收集载流子, 这也使体异质结结构的暗电流较大, 开关比较低^[88-90]. 为了克服这一问题, 除了通过上述的双层器件给电子和空穴分别分配高效的运输通路以外, 还可以通过有机无机杂化的活性材料层进行性能优化. 杂化材料结合了无机纳米晶体和有机半导体的特性, 其中无机晶体具有较高的迁移率且能隙易于调节, 有机半导体材料具有易于加工、柔性、可溶液处理等优点. 关于“三明治”结构的有机-无机杂化光导器件有非常多的报道, 它们展示了非常优异的性能. 关于横向结构的杂化器件, 相关报道却不多. 其中Hu^[91]等以有序的多孔AAO作为模板, 用N型半导体CdS和P型材料PPY形成异质结纳米线, 发

现具有很强的光依赖整流特性. Xu等^[92]在P3HT表面修饰CdSe量子点, 形成同轴纳米线结构, 其光导特性曲线说明该结构有利于电荷的分离和运输. 然而, 由于无机材料与有机材料之间往往相互作用较弱, 这会导致材料的稳定性较差. 而且无机材料不可避免地会损害有机材料的一些特性, 所以人们目前期望避开无机材料直接用全有机的活性材料来制备纳米线. Zhang等^[93]制备了以Alq₃为核心, 外包P3HT的纳米线结构. 黑暗条件下, 其暗电流只有0.4 pA, 并且在可见光区有超过60%的外量子效率.

基于有机单晶纳米线的光开关器件是光电导器件中一个重要研究方向. Jiang等^[94]采用滴注自组装的方法制备了2-蒽-9-亚甲基丙二腈有机单晶纳米线和微米线, 通过控制溶液浓度可以精确地调控纳米线和微米线的长度, 而且该结构对基底和溶剂没有依赖性, 表现出生长方向的可控性. 该单根微米线的光导器件的开关比超过100. 此外, 一些聚合物纳米线也具有光电导响应, Liu等^[95]用给受体(D-A)分子PFTBT制备了基于单根聚合物纳米线的光开关器件, 在5.76 mW cm⁻²和40 V偏压条件下, 其开关比可达到2000.

4 有机光晶体管

自从1951年William Shockley发明了第一个光晶体管(phototransistor)以来, 基于无机材料的光晶体管已经取得了很大进展. 近年来, 有机材料凭借其柔性、质量轻、价格便宜, 可大面积制备等优点获得越来越多研究者的青睐, 有机光晶体管的发展也越来越迅速. 通过器件结构优化和材料选取, 有机光晶体管的性能已经达到无机硅晶体管的水平^[96], 成为有机光电电路的重要元件. 有机光晶体管也是一种非“三明治”的结构, 可以看作一种具有光响应和电场调控的功能性有机场效应晶体管, 或者是一个栅电压调控的有机光导器件(图9). 光晶体管最大的特点是可以通过垂直于沟道的电场来调节活性层的电导, 并且可以通过分子设计来调控有机光晶体管的性能. 有机光晶体管在成像、生物传感、光通信等领域发挥着越来越重要的作用^[2,97].

2001年Narayan's^[99]等报道了基于聚合物有机半导体的有机光晶体管(OPTs). 其选用的活性材料是P3OT (聚(3-辛基)噻吩-2,5-二基). 他们发现光可以作

图9 有机光晶体管的常见结构。(a) 顶部照光-底栅顶接触; (b) 顶部照光-底栅底接触; (c) 底部照光-底栅顶接触; (d) 底部照光-底栅底接触^[98] (网络版彩图)

Figure 9 The commonly used structures of OPTs: (a) Top-Light BGTC, (b) top-Light BGBC, (c) bottom-Light BGTC and (d) bottom-Light BGBC^[98] (color online).

为另一个参数来控制晶体管, 该晶体管表现出很大的光敏感性. 在低光照强度下, I_d 随栅压变化而变化, 但在较高光强度下, I_d 基本不随栅压变化. 该器件可用于低光强下的光探测. 但是该结构有一个光电弛豫现象, 当关闭光照, 即终止光生激子过程, 光电流极其缓慢地下降, 样品回复到黑暗状态需要长达几个小时的时间. 这可能是因为在p型半导体中, 光生载流子中的空穴是有利于运输的, 可以较快地在沟道内移动, 然而对于电子来说它们被陷阱捕获, 当光照结束后, 不能及时扩散出去. 产生这种现象与介电层/半导体界面缺陷、体陷阱密度、光生载流子的扩散速度以及栅压有关. Soumya Dutta通过实验和理论计算相结合的方式, 研究了栅电压与该衰减现象的关系, 观察到光电流弛豫与栅压之间有一定依赖关系^[99].

Chow等^[20]制备了双栅结构的光晶体管, 该双栅器件使电噪声降到很低, 光探测能力极大提升. 他们选用电子供体MDMOPPV(聚[2-甲氧基-5-(3',7'-二甲基辛氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基])和电子受体PCBM的混合体异质结作为活性层, 每一个栅电极均可以在同一活性层中积累或耗尽电子或空穴形成N型或P型沟道. 由于

导电沟道是在半导体层和介电层界面处几纳米的范围内形成的, 当活性层比较厚的时候, 如果两栅极加上相反电荷的电压, 就会在活性层中同时诱导出p沟道和n沟道, 从而使电子和空穴有效地分离并快速地在同一活性层中运输.

基于小分子薄膜的有机光晶体管, 尤其是寡聚并苯类和寡聚噻吩类的半导体材料已经被广泛地研究. Hu等^[100]最近报道了基于DPA(2,6-二苯基蒽)的近似能带运输模型的小分子薄膜光晶体管阵列, 测得的暗电流为 10^{-12} A, 在 0.6 mW cm^{-2} , 430 nm波长的紫外照射下, 最大的光敏性 P 为 8.5×10^7 , 光响应 R 为 $1.34 \times 10^5 \text{ AW}^{-1}$. 其机理是黑暗状态下, 一些空穴被P型材料内的陷阱束缚不能自由移动, 光照条件下, 光生电子和空穴将向电极移动, 并在电极周围聚集, 使能带弯曲. 结果空穴注入势垒降低, 从而有更多的空穴进入活性层, 沟道内导电性增加(图10).

有机单晶中分子排列高度有序, 载流子运动速度快, 光响应快速, 所以有很多课题组积极研究基于单晶的有机光晶体管. Zhao等^[101]制备了苯并[1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩二聚体(BBDT, BBDTE和BBDTY)的单晶. 其中BBDT单晶的迁移率可达 $1.62 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 其光晶体管在 37 uWcm^{-2} 的紫外光照射下表现为最大光响应 9821 AW^{-1} 以及 10^5 的光敏性. 基于BBDT的光晶体管的最大光响应和光敏性分别为 9336 AW^{-1} 和 4429 . Yan^[102]等制备了基于 F_{16}CuPc 纳米片的光晶体管, 其在紫外到近红外区展现出优异的光响应性能, 最大的光响应和光敏性分别为 19 AW^{-1} 和 $8 \times 10^{12} \text{ Jones}$, 以及 36 ms 的光响应速度. 这些性能都归结于单晶结构的纳米片有利于激子扩散和电荷传输. 他们比较了纳米片器件和薄膜器件, 发现纳米片器件的性能明显优于薄膜器件, Yan等认为这可能是因为有机单晶内高度有序的分子堆叠有利于电荷传输和分离^[103], 减少的缺陷

图10 在(a)黑暗条件下和(b)光照条件下的电荷转移机制示意图^[100] (网络版彩图)

Figure 10 Charge transfer mechanism of the phototransistor in dark (a) and under illumination (b)^[100] (color online).

密度使光生激子解离和扩散更加有效, 避免了无序的晶界造成电荷重结合和淬灭^[104,105]. 最新的研究指出有机半导体的缺陷或陷阱(包括体缺陷和界面缺陷)与激发态的相互作用, 是光晶体管产生光响应的重要机制^[106]. 结合文献观点, 说明在晶体中激子与表面缺陷之间的相互作用可能更加高效.

5 纳米间隙电极器件

载流子在活性层内以跳跃机制(hopping model)输运时^[107], 其传输效率受到跳跃距离的调控. 具有纳米尺度电极间距的器件可以很好地研究材料的电荷运输特性甚至在单分子级别上研究电荷的输运, 同时允许人们在更广的长度范围内探究器件性能与电极间距之间的关系^[108]. 由于垂直单分子结难以大面积、无缺陷地制备, 目前单分子光电器件通常使用平面型纳米间隙电极来实现.

纳米间隙电极可以使用金属材料, 通过各种微纳加工技术来获得^[108,109]. Zhu等^[110]构筑了基于P3HT:PCBM混合材料的平面纳米间隙电极光开关器件, 当电极间隙在100 nm左右时, 施加1 mV的偏压, 其开关比达到10000. 这不仅取决于P3HT:PCBM混合层在紫外可见光区范围内的广谱吸收, 更归功于纳米间隙电极提高了激子分离和电荷传输的效率. Cui等^[111]发明了一种大批量生产纳米间隙电极的方法. 即先在基底上用紫外光刻的方法图案化条状的金电极1, 然后用原子层沉积(ALD)和热蒸镀的方法分别形成 Al_2O_3 层和Au层覆盖整个衬底. 随后用胶带剥离掉金电极1/ Al_2O_3 上的Au, 留下的部分作为金电极2. 热退火后, 刻蚀掉 Al_2O_3 从而在金电极1和金电极2之间形成电极间隙. 该结构表现出单极非易失性的电阻性开关特性, 可用于制备稳定的、性能优异的多结存储器件.

另外, 以石墨烯为基础构筑的点接触分子电极相比其它金属和碳材料电极具有独特优势. 因为石墨烯是零带隙材料, 而且不像单壁纳米管一样半径和手性具有变化性, 所以用石墨烯为电极构筑的分子结的导电性十分稳定. 北京大学Guo等利用虚线光刻技术构筑了羧酸末端的石墨烯点接触阵列, 电极间距只有约10 nm^[112,113]. 他们设计了一个具有5 nm宽度虚线的

Design CAD文件, 通过使用超高分辨率电子束光刻技术使聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)图案化, 形成缩进窗口, 将图案化的PMMA放在石墨烯片上, 用氧等离子体刻蚀掉没有被保护的石墨烯, 形成点接触的石墨烯电极. 石墨烯电极的接触点与氨基取代的导电分子反应形成单分子器件. 由于该器件接触点的化学实质是共价酰胺键, 键能较大, 所以具有很好的稳定性, 可以经受各种化学处理. Guo等人通过连接不同的分子, 结合石墨烯电极的独特稳定性, 展示了石墨烯-单分子体系可作为新一代分子光电器件的理想平台^[114-116].

6 总结与展望

非“三明治”结构的分子基光电器件在载流子和激子行为机制的研究以及高性能光电器件制备方面展现出独特的优越性, 作为垂直结构电子器件的补充, 也已引起科研工作者的广泛关注, 成为有机电子学领域的研究热点.

有机电子学的发展体现了材料与器件从互相适应到互相促进再到共同优化的整体过程. 未来这种发展趋势还将继续, 一方面, 新型的合成半导体材料还会继续涌现, 它们将不仅仅具有良好的光电性能, 分子设计将使有机半导体材料更多地体现器件制备工艺和集成方面的特殊要求. 例如, 可光交联、良好的稳定性、高度有序性、紫外透明性等特殊属性将从更微观的尺度有利于分子基光电器件的加工集成, 是未来的重要发展方向. 另一方面, 以新型非“三明治”结构器件为代表的器件创新也将继续发展, 理想的器件结构对材料在基本光电属性之外的附加要求会越来越少, 例如那些具有自组装高度有序性但成膜性差的材料也将有望在新器件结构的帮助下取得实际应用, 发挥出本征的光电性能. 随着研究的深入和器件结构的创新, 可以预见, 非“三明治”结构的有机电子器件将在光电机理和分子电荷传输机理研究、生物传感、有机光能源、信息显示、固体照明以及信息存储等领域发挥重要作用. 更重要的是, 随着人们对有机电子学跨尺度认识的逐渐加深, 各个尺度制备和控制技术的逐步提高, 在未来有望发展出同时具有新结构和新功能的基本原器件, 更好地服务人类生活.

参考文献

- 1 Dai S, Li T, Wang W, Xiao Y, Lau TK, Li Z, Liu K, Lu X, Zhan X. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706571
- 2 Koppens FHL, Mueller T, Avouris P, Ferrari AC, Vitiello MS, Polini M. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 780–793
- 3 Li J, Pu K. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 38–71
- 4 Wang S, Xu J, Wang W, Wang GJN, Rastak R, Molina-Lopez F, Chung JW, Niu S, Feig VR, Lopez J, Lei T, Kwon SK, Kim Y, Foudeh AM, Ehrlich A, Gasperini A, Yun Y, Murmann B, Tok JBH, Bao Z. *Nature*, 2018, 555: 83–88
- 5 Chen D, Pei Q. *Chem Rev*, 2017, 117: 11239–11268
- 6 Fei Z, Eisner FD, Jiao X, Azzouzi M, Röhr JA, Han Y, Shahid M, Chesman ASR, Easton CD, McNeill CR, Anthopoulos TD, Nelson J, Heeney M. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705209
- 7 Li X, Pan F, Sun C, Zhang M, Wang Z, Du J, Wang J, Xiao M, Xue L, Zhang ZG, Zhang C, Liu F, Li Y. *Nat Commun*, 2019, 10: 519
- 8 Liu W, Zhang J, Zhou Z, Zhang D, Zhang Y, Xu S, Zhu X. *Adv Mater*, 2018, 30: 1800403
- 9 Ma J, Zhao Z, Guo Y, Geng H, Sun Y, Tian J, He Q, Cai Z, Zhang X, Zhang G, Liu Z, Zhang D, Liu Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 15837–15844
- 10 Nikolka M, Nasrallah I, Rose B, Ravva MK, Broch K, Sadhanala A, Harkin D, Charmet J, Hurhangee M, Brown A, Illig S, Too P, Jongman J, McCulloch I, Bredas JL, Sirringhaus H. *Nat Mater*, 2016, 16: 356–362
- 11 Wang J, Gu X, Ma H, Peng Q, Huang X, Zheng X, Sung SHP, Shan G, Lam JWY, Shuai Z, Tang BZ. *Nat Commun*, 2018, 9: 2963
- 12 Yang CY, Jin WL, Wang J, Ding YF, Nong S, Shi K, Lu Y, Dai YZ, Zhuang FD, Lei T, Di CA, Zhu D, Wang JY, Pei J. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802850
- 13 Zhang J, Jin J, Xu H, Zhang Q, Huang W. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 3485–3498
- 14 Zhang J, Xu W, Sheng P, Zhao G, Zhu D. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1654–1662
- 15 Lee Y, Oh JY, Kim TR, Gu X, Kim Y, Wang GJN, Wu HC, Pfattner R, To JWF, Katsumata T, Son D, Kang J, Matthews JR, Niu W, He M, Sinclair R, Cui Y, Tok JBH, Lee TW, Bao Z. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704401
- 16 Zhang L, Liu H, Zhao Y, Sun X, Wen Y, Guo Y, Gao X, Di C, Yu G, Liu Y. *Adv Mater*, 2012, 24: 436–440
- 17 Di C, Yu G, Liu Y, Xu X, Wei D, Song Y, Sun Y, Wang Y, Zhu D. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1567–1573
- 18 Zaumseil J, Donley C, Kim JS, Friend R, Sirringhaus H. *Adv Mater*, 2006, 18: 2708–2712
- 19 Siebert-Henze E, Lyssenko VG, Fischer J, Tietze M, Brueckner R, Menke T, Leo K, Riede M. *Org Electron*, 2014, 15: 563–568
- 20 Chow PCY, Matsuhisa N, Zalar P, Koizumi M, Yokota T, Someya T. *Nat Commun*, 2018, 9: 4546
- 21 Zhang L, Zhong X, Pavlica E, Li S, Klekachev A, Bratina G, Ebbesen TW, Orgiu E, Samori P. *Nat Nanotech*, 2016, 11: 900–906
- 22 Wen Y, Liu Y, Di C, Wang Y, Sun X, Guo Y, Zheng J, Wu W, Ye S, Yu G. *Adv Mater*, 2009, 21: 1631–1635
- 23 Di C, Yu G, Liu Y, Guo Y, Wang Y, Wu W, Zhu D. *Adv Mater*, 2008, 20: 1286–1290
- 24 Liu C, Chen C, Li X, Hu S, Liu C, Huang K, Dai F, Zhang B, Liu X, Minari T, Noh Y-, Chen J. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1901700
- 25 Ling H, Wu D, Wang T, Chen X, Yi M, Shi W, Xie L, Huang W. *Org Electron*, 2019, 65: 259–265
- 26 Ji W, Wu D, Tang W, Xi X, Su Y, Guo X, Liu R. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 304: 127414
- 27 Chen CD, Liu CN, Zheng JW, Li GT, Li S, Wu Q, Wu J, Liu C. *J Inf Display*, 2019, 20: 161–167
- 28 Ooi ZE, Danielson E, Liang K, Lombardo C, Dodabalapur A. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 18299–18306
- 29 Coakley KM, McGehee MD. *Chem Mater*, 2004, 16: 4533–4542
- 30 Park SH, Roy A, Beaupré S, Cho S, Coates N, Moon JS, Moses D, Leclerc M, Lee K, Heeger AJ. *Nat Photon*, 2009, 3: 297–302
- 31 Günes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. *Chem Rev*, 2007, 107: 1324–1338
- 32 Dang MT, Hirsch L, Wantz G. *Adv Mater*, 2011, 23: 3597–3602
- 33 Cowan SR, Roy A, Heeger AJ. *Phys Rev B*, 2010, 82: 245207
- 34 Österbacka R, Pivrikas A, Juška G, Genevičius K, Arlauskas K, Stubb H. *Curr Appl Phys*, 2004, 4: 534–538
- 35 Morfa AJ, Nardes AM, Shaheen SE, Kopidakis N, van de Lagemaat J. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2580–2586
- 36 Ai X, Beard MC, Knutsen KP, Shaheen SE, Rumbles G, Ellingson RJ. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 25462–25471
- 37 Baumann A, Savenije TJ, Murthy DHK, Heeney M, Dyakonov V, Deibel C. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 1687–1692

- 38 Chan KKH, Tsang SW, Lee HKH, So F, So SK. *Org Electron*, 2012, 13: 850–855
- 39 Lombardo C, Ooi ZE, Danielson E, Dodabalapur A. *Org Electron*, 2012, 13: 1185–1191
- 40 Ooi ZE, Chan KL, Lombardo CJ, Dodabalapur A. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 053301
- 41 Chen XL, Lovinger AJ, Bao Z, Sapjeta J. *Chem Mater*, 2001, 13: 1341–1348
- 42 Garnier F, Yassar A, Hajlaoui R, Horowitz G, Deloffre F, Servet B, Ries S, Alnot P. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8716–8721
- 43 Danielson E, Ooi ZE, Dodabalapur A. *J Appl Phys*, 2014, 116: 214507
- 44 Gutierrez M, Slobodyan O, Dodabalapur A, Bout DAV. *Synth Met*, 2015, 209: 158–163
- 45 Lombardo CJ, Glaz MS, Ooi ZE, Vanden Bout DA, Dodabalapur A. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 13199
- 46 Tan J, Jiang L, He L, Dong H, Hu W. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 173902
- 47 Kim M, Park JH, Kim JH, Sung JH, Jo SB, Jo MH, Cho K. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401317
- 48 Cui QH, Jiang L, Zhang C, Zhao YS, Hu W, Yao J. *Adv Mater*, 2012, 24: 2332–2336
- 49 Guo Y, Zhang Y, Liu H, Lai SW, Li Y, Li Y, Hu W, Wang S, Che CM, Zhu D. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 327–330
- 50 Kim M, Jo SB, Park JH, Cho K. *Nano Energy*, 2015, 18: 97–108
- 51 Wang H, Shah M, Ganesan V, Chabinye ML, Loo YL. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 1447–1455
- 52 Chen D, Nakahara A, Wei D, Nordlund D, Russell TP. *Nano Lett*, 2011, 11: 561–567
- 53 Collins BA, Tumbleston JR, Ade H. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 3135–3145
- 54 Kim K, Shin JW, Lee YB, Cho MY, Lee SH, Park DH, Jang DK, Lee CJ, Joo J. *ACS Nano*, 2010, 4: 4197–4205
- 55 Huynh WU, Dittmer JJ, Alivisatos AP. *Science*, 2002, 295: 2425–2427
- 56 Law M, Greene LE, Johnson JC, Saykally R, Yang P. *Nat Mater*, 2005, 4: 455–459
- 57 Law M, Greene LE, Radenovic A, Kuykendall T, Liphardt J, Yang P. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 22652–22663
- 58 Briseno AL, Holcombe TW, Boukai AI, Garnett EC, Shelton SW, Frechet JJM, Yang P. *Nano Lett*, 2010, 10: 334–340
- 59 Zhang Y, Dong H, Tang Q, Ferdous S, Liu F, Mannsfeld SCB, Hu W, Briseno AL. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11580–11584
- 60 Zhang J, Tan J, Ma Z, Xu W, Zhao G, Geng H, Di C, Hu W, Shuai Z, Singh K, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 558–561
- 61 Zhang H, Jiang L, Zhen Y, Zhang J, Han G, Zhang X, Fu X, Yi Y, Xu W, Dong H, Chen W, Hu W, Zhu D. *Adv Electron Mater*, 2016, 2: 1500423
- 62 Kikuchi M, Hirota M, Kunawong T, Shinmura Y, Abe M, Sadamitsu Y, Moh AM, Izawa S, Izaki M, Naito H, Hiramoto M. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 2087–2093
- 63 Briseno AL, Mannsfeld SCB, Ling MM, Liu S, Tseng RJ, Reese C, Roberts ME, Yang Y, Wudl F, Bao Z. *Nature*, 2006, 444: 913–917
- 64 Li L, Gao P, Schuermann KC, Ostendorf S, Wang W, Du C, Lei Y, Fuchs H, De Cola L, Müllen K, Chi L. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8807–8809
- 65 Anthony JE, Brooks JS, Eaton DL, Parkin SR. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9482–9483
- 66 Hamilton R, Smith J, Ogier S, Heeney M, Anthony JE, McCulloch I, Veres J, Bradley DDC, Anthopoulos TD. *Adv Mater*, 2009, 21: 1166–1171
- 67 Smith J, Zhang W, Sougrat R, Zhao K, Li R, Cha D, Amassian A, Heeney M, McCulloch I, Anthopoulos TD. *Adv Mater*, 2012, 24: 2441–2446
- 68 Zhang L, Pasthukova N, Yao Y, Zhong X, Pavlica E, Bratina G, Orgiu E, Samori P. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801181
- 69 Zhang L, Pavlica E, Zhong X, Liscio F, Li S, Bratina G, Orgiu E, Samori P. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605760
- 70 Tian B, Zheng X, Kempa TJ, Fang Y, Yu N, Yu G, Huang J, Lieber CM. *Nature*, 2007, 449: 885–889
- 71 Garnett E, Yang P. *Nano Lett*, 2010, 10: 1082–1087
- 72 Günes S, Neugebauer H, Sariciftci NS. *Chem Rev*, 2007, 107: 1324–1338
- 73 Li L, Zhang F, Wang J, An Q, Sun Q, Wang W, Zhang J, Teng F. *Sci Rep*, 2015, 5: 9181
- 74 Li L, Zhang F, Wang W, An Q, Wang J, Sun Q, Zhang M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 5890–5897
- 75 Armin A, Jansen-van Vuuren RD, Kopidakis N, Burn PL, Meredith P. *Nat Commun*, 2015, 6: 6343
- 76 von Hauff E, Dyakonov V, Parisi J. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, 87: 149–156
- 77 Osedach TP, Geyer SM, Ho JC, Arango AC, Bawendi MG, Bulović V. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 043307
- 78 Ho JC, Arango A, Bulović V. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 063305
- 79 Zhao D, Zhu Z, Kuo MY, Chueh CC, Jen AKY. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8999–9003
- 80 Bai Y, Chen H, Xiao S, Xue Q, Zhang T, Zhu Z, Li Q, Hu C, Yang Y, Hu Z, Huang F, Wong KS, Yip HL, Yang S. *Adv Funct Mater*, 2016, 26:

2950–2958

- 81 Xiao S, Bai Y, Meng X, Zhang T, Chen H, Zheng X, Hu C, Qu Y, Yang S. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604944
- 82 Wu Y, Yang X, Chen W, Yue Y, Cai M, Xie F, Bi E, Islam A, Han L. *Nat Energy*, 2016
- 83 Brinkmann KO, Zhao J, Pourdavoud N, Becker T, Hu T, Olthof S, Meerholz K, Hoffmann L, Gahlmann T, Heiderhoff R, Oszajca MF, Luechinger NA, Rogalla D, Chen Y, Cheng B, Riedl T. *Nat Commun*, 2017, 8: 13938
- 84 Granström M, Petritsch K, Arias AC, Lux A, Andersson MR, Friend RH. *Nature* 1998, 395: 257-260
- 85 Jin Z, Wang J. *Sci Rep*, 2014, 4: 5331
- 86 Han T, Liu L, Shou M, Xie Z, Ying L, Jiang C, Huang X, Li H, Ma Y. *ACS Photonics*, 2018, 5: 4650–4659
- 87 Novotny CJ, Yu ET, Yu PKL. *Nano Lett*, 2008, 8: 775–779
- 88 Guo F, Yang B, Yuan Y, Xiao Z, Dong Q, Bi Y, Huang J. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 798–802
- 89 Ravirajan P, Peiró AM, Nazeeruddin MK, Graetzel M, Bradley DDC, Durrant JR, Nelson J. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7635–7639
- 90 Kang Y, Park N-G, Kim D. *Appl Phys Lett* 2005, 86: 113101
- 91 Guo Y, Tang Q, Liu H, Zhang Y, Li Y, Hu W, Wang S, Zhu D. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 9198–9199
- 92 Xu J, Hu J, Liu X, Qiu X, Wei Z. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1419–1423
- 93 Zhang J, Xu X, Yao C, Li L. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 944–950
- 94 Jiang L, Fu Y, Li H, Hu W. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3937–3941
- 95 Liu Y, Wang H, Dong H, Jiang L, Hu W, Zhan X. *Small*, 2013, 9: 294–299
- 96 Chiang A, Johnson NM. *Appl Phys Lett*, 1984, 45: 1102-1104
- 97 Yu H, Kim D, Lee J, Baek S, Lee J, Singh R, So F. *Nat Photon*, 2016, 10: 129–134
- 98 Guo Y, Yu G, Liu Y. *Adv Mater*, 2010, 22: 4427–4447
- 99 Dutta S, Narayan KS. *Phys Rev B*, 2003, 68: 125208
- 100 Ji D, Li T, Liu J, Amirjalayer S, Zhong M, Zhang ZY, Huang X, Wei Z, Dong H, Hu W, Fuchs H. *Nat Commun*, 2019, 10: 12
- 101 Zhao G, Liu J, Meng Q, Ji D, Zhang X, Zou Y, Zhen Y, Dong H, Hu W. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1500071
- 102 Yan H, Li Y, Qin JK, Hu PA, Zhen L, Xu CY. *Adv Opt Mater*, 2019, 1901097
- 103 Guo Y, Du C, Yu G, Di C, Jiang S, Xi H, Zheng J, Yan S, Yu C, Hu W, Liu Y. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1019–1024
- 104 Yan C, Gong C, Wangyang P, Chu J, Hu K, Li C, Wang X, Du X, Zhai T, Li Y, Xiong J. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1803305
- 105 Gong C, Hu K, Wang X, Wangyang P, Yan C, Chu J, Liao M, Dai L, Zhai T, Wang C, Li L, Xiong J. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1706559
- 106 Liu J, Jiang L, Shi J, Li C, Shi Y, Tian J, Li H, Jiang H, Hu Y, Liu X, Yu J, Wei Z, Jiang L, Hu WP. *Adv Mater*, 2019, 1906122
- 107 Offermans T, Meskers SCJ, Janssen RAJ. *J Chem Phys*, 2003, 119: 10924–10929
- 108 Li T, Hu W, Zhu D. *Adv Mater*, 2010, 22: 286–300
- 109 Hu W, Nakashima H, Furukawa K, Kashimura Y, Ajito K, Liu Y, Zhu D, Torimitsu K. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2804–2805
- 110 Zhu H, Li T, Zhang Y, Dong H, Song J, Zhao H, Wei Z, Xu W, Hu W, Bo Z. *Adv Mater*, 2010, 22: 1645–1648
- 111 Cui A, Liu Z, Dong H, Yang F, Zhen Y, Li W, Li J, Gu C, Zhang X, Li R, Hu W. *Adv Mater*, 2016, 28: 8227–8233
- 112 Cao Y, Dong S, Liu S, He L, Gan L, Yu X, Steigerwald ML, Wu X, Liu Z, Guo X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 12228–12232
- 113 Cao Y, Dong S, Liu S, Liu Z, Guo X. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3906–3910
- 114 Jia C, Migliore A, Xin N, Huang S, Wang J, Yang Q, Wang S, Chen H, Wang D, Feng B, Liu Z, Zhang G, Qu DH, Tian H, Ratner MA, Xu HQ, Nitzan A, Guo X. *Science*, 2016, 352: 1443–1445
- 115 Xiang D, Wang X, Jia C, Lee T, Guo X. *Chem Rev*, 2016, 116: 4318–4440
- 116 Jia C, Ma B, Xin N, Guo X. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2565–2575

Molecules-based optoelectronic devices beyond traditional sandwich-like device configuration

Xinxin Huang, Lei Zhang*

Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

*Corresponding author (email: zhangleichem@nju.edu.cn)

Abstract: Molecules-based optoelectronic devices such as organic solar cells and organic light-emitting diodes typically adopt a so-called “sandwich-like” device configuration, which comprises a transparent bottom electrode, a top-electrode and in between a thin-film active layer. Such a device structure has been widely used thanks to the optimized light-semiconductor interactions and charge-carriers injection/collection. However, in recent years, optoelectronic devices beyond traditional “sandwich” configurations have also developed rapidly, for the purpose of reducing the usage of quite-expensive transparent electrodes. For instance, novel micro-/nano-electrodes have been demonstrated by different groups to boost the performance of organic photovoltaic devices, photoconductors, phototransistors, and nano-gap electrode devices, *etc.* These non-sandwich optoelectronic devices are complementing each other with traditional sandwich-like diodes. In this review, we focus on the construction and functionalization of various non-sandwich-structured organic optoelectronic devices, summarize the recent representative researches and try to give a forecast on the coming advancements in this field.

Keywords: non-sandwich structure, vertical structure, organic optoelectronic device, molecules-based optoelectronic materials

doi: [10.1360/SSC-2020-0006](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0006)