



短波红外有机光探测材料的发展

袁 柳, 张玮奇, 王家棋, 张瀚文, 王延良, 蒋亚东, 太惠玲*

(电子科技大学 光电科学与工程学院, 成都 611731)

摘要 短波红外光探测技术在军事国防、工业制造、医疗诊断等领域得到了重要应用, 然而昂贵的价格限制了该技术的普及和应用场景的拓展。发展基于新型光敏材料的短波红外光探测被认为是该技术实现大规模应用的关键。有机光探测器在低成本和柔性化两方面具有显著的优势, 在短波红外光探测领域发展十分迅速, 有望与 InGaAs 和量子点等技术实现互补, 在物联网与人工智能经济领域的低成本需求端实现大规模应用。该文对有机光探测器的工作原理和性能参数做了基本介绍, 系统总结评述了聚合物和小分子两类短波红外有机光探测材料的发展, 以及短波红外有机光探测技术的应用。

关键词 有机光探测; 短波红外; 有机光二极管; 有机光敏材料

中图分类号 O649.5

文献标志码 A

DOI 10.12178/1001-0548.2024177

Development of Short-Wave Infrared Organic Photodetection Materials

YUAN Liu, ZHANG Weiqi, WANG Jiaqi, ZHANG Hanwen, WANG Yanliang, JIANG Yadong, and TAI Huiling*

(School of Optical Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

Abstract The technology of short-wave infrared photodetection has achieved important applications in military defense, industrial manufacturing, medical diagnosis and other fields, but the high price limits its popularization and application scenarios. Development of short-wave infrared photodetection based on new photosensitive materials is considered to be the key to the large-scale application of this technology. Organic photodetectors have significant advantages in terms of low cost and flexibility, and are developing rapidly in the field of short-wave infrared photodetection. It is expected to be a complementary technology to InGaAs and quantum dots based ones, with the ability to achieve large-scale applications on the low-cost demand side in the field of Internet of Things and artificial intelligence economy. In this paper, we first introduce the basic working principles and performance parameters of organic photodetectors, followed by the reviewing of short-wave infrared photodetection polymers and small molecules, and finally the applications of organic short-wave infrared photodetectors are summarized.

Key words organic photodetectors; short-wave infrared; organic photodiode; organic photosensitive materials

短波红外 (SWIR, 1.0~3.0 μm) 光相比可见光具有人眼“不可见”的隐蔽性、较弱的大气传输衰减、良好的雾/霾/烟尘等障碍物穿透性, 相比于中波和长波红外具有更高的探测分辨率。同时, SWIR 因“大气辉光”辐射和物体热辐射, 并能被环境物体反射, 而广泛存在于夜晚环境中。以上特点使得 SWIR 光探测技术成为军事国防领域的极佳选择, 被用于夜视、侦察、制导、通信等。该技术向民用领域的转变为工业检测、安防监控、遥感监

测、医疗诊断、药物分析、光谱分析、精准农业、智能家居等应用场景提供了有力的工具, 并会逐渐渗透到物联网和人工智能的方方面面。然而目前商业化的 SWIR 光探测技术主要基于 InGaAs, 因制备工艺复杂、单片集成度低、良品率提升困难而面临着高成本问题, 给 SWIR 光探测技术的大规模应用和需求场景的拓展带来了阻碍^[1]。发展基于新型材料的 SWIR 光探测技术可以从根本上简化制备工艺和提升单片集成能力, 是低成本化的核心发展

收稿日期: 2024-07-16; 修回日期: 2024-08-24

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金 (62225106); 国家自然科学基金青年项目 (22105032)

作者简介: 袁柳, 博士, 副研究员, 主要从事近红外有机敏感材料与器件方面的研究。

*通信作者 E-mail: taitai1980@uestc.edu.cn

方向。

自导电聚合物的发现并获得 2000 年诺贝尔化学奖以来,有机光电功能材料引起了极大的关注,在随后二十多年的发展中逐渐实现了绝大多数传统无机半导体材料的功能并部分商业化应用。在光探测领域,有机光探测器(OPD)已经可以实现与硅基探测器相当的性能参数^[2-3]。有机 SWIR 光探测技术也在近几年迅速发展,已经实现了 1.3 μm 波长的灵敏探测^[4]。这其中最核心的因素就是新型 SWIR 有机光电材料的发展带来的探测性能提升。

本篇综述将首先介绍 OPD 的器件类型和工作原理,并阐述光探测器性能参数的定义和物理意义,其次总结聚合物和小分子两类有机 SWIR 光电材料的发展,最后介绍 SWIR-OPD 的应用实例。

1 有机光探测器类型与工作原理

如图 1 所示,OPD 可分为光电导型(PC-OPD)、光晶体管型(PT-OPD)和光二极管型(PD-OPD),它们具有不同的器件结构和工作机制,可以满足不同应用的需求。

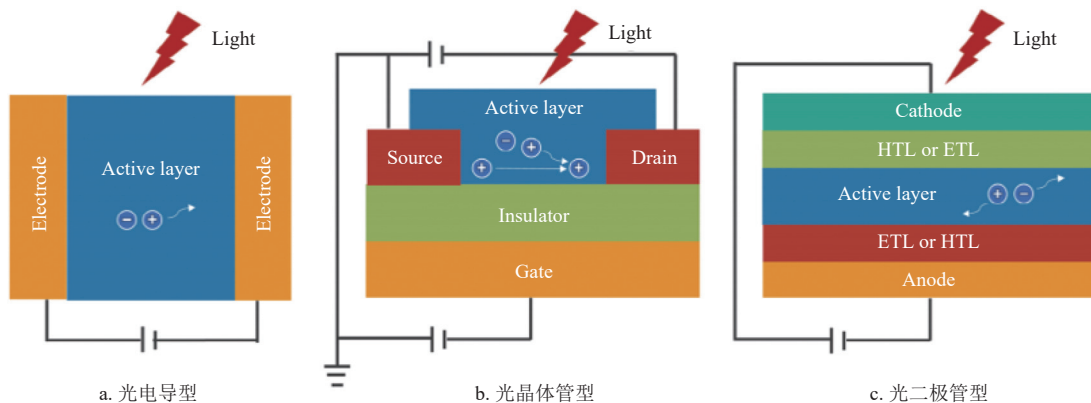


图 1 OPD 的 3 种器件结构^[10]

1.1 PC-OPD

由两个对称且具有欧姆接触的电极包裹有机活性层组成,具有简单易于集成的优点。器件在暗态下具有较高的电阻,在光照下由于光电导效应,活性层吸收光子能量产生激子。当给 PC-OPD 器件施加外置偏压时,激子在偏压下分离成自由电荷。由于活性层中电子和空穴迁移率的差异,传输较慢的载流子(少数载流子)在与电荷相反的载流子(多数载流子)重新结合之前,后者能够在外部电路中循环多次。因此单个光子可以产生多个载流子流动,获得高于 100% 的外量子效率(EQE)^[5]。这种增益与少数载流子的寿命呈正相关。

PC-OPD 由于电极与活性层的接触为欧姆接触,且驱动电压较高,导致器件具有较大的暗电流。而高增益需要少数载流子的寿命较长,决定了该类器件的响应速度较慢^[6]。

1.2 PT-OPD

PT-OPD 是一种光敏型的场效应晶体管(FET),同样具有栅极、源极和漏极 3 个电极,以及有机光电半导体沟道和绝缘介电层,结构如图 1b 所示。与 FET 不同的是,光晶体管源漏之间的沟道电阻

既可以由栅级电压(V_g)进行调制,也可以通过入射光进行调制。由于栅压的存在,有机沟道中的光生激子可以被垂直方向上的电场解离,从而改变沟道的载流子浓度和分布。在光照下,器件有机沟道层中会出现两种不同的效应,即光伏效应和光电导效应。以 p 型沟道器件为例,当晶体管工作在积累模式时($V_g < V_{TH}$, 其中 V_{TH} 表示阈值电压),光伏效应占主导地位,而当器件处于耗尽状态($V_g > V_{TH}$)时,源漏电流因光电导效应而随着光功率增加。

在光伏模式下,当沟道活性层发生光吸收时,光生空穴(电子)很容易流向漏极,而电子(空穴)则在源极处积累,使得源极和半导体沟道之间的空穴(电子)注入势垒降低,注入势垒的降低可有效降低接触电阻,并使 V_{TH} 正向(负向)偏移,从而显著增加源漏电流。在光电导模式下,激子解离产生的直接光生电流(光电导效应)占主导地位,该模式下光电流随入射光功率呈线性增加。但与 PC-OPD 不同的是,PT-OPD 通过施加栅极电压可以使光导体中载流子耗尽,暗电流可以被抑制。

PT-OPD 常表现出噪声电流低和比探测率高的优势^[7],但也存在开启电压大、工作电流低等缺点^[8]。

1.3 PD-OPD

PD-OPD 的器件结构如图 1c 所示, 其结构与有机太阳能电池非常类似, 有机活性层被夹在阴极和阳极中间。通常为了抑制外电路电荷注入、提升光生载流子的传输和收集, 还会在电极与活性层之间引入修饰层作为电子传输层 (ETL) 和空穴传输层 (HTL)。电极至少有一侧为半透明或透明, 使入射光得以进入活性层, 文献中基本采用氧化铟锡 (ITO) 作为透明电极。当 ITO 作阳极、金属电极作为阴极时, 称此类器件为正型/正置器件; 反之, 称此类器件为反型/倒置器件。活性层在光电转换过程中起着主导作用, 通常由传输空穴的给体 (D) 和传输电子的受体 (A) 构成, 根据其混合形式的不同可以分为平面异质结和本体异质结两种结构。活性层材料都拥有较高的吸收系数, 100~300 nm 厚度的薄膜就能吸收绝大多数入射的光子。

该器件中光子从入射到产生的电荷被电极所收集, 会经历 4 个步骤: 吸收光子产生激子、激子在活性层中扩散、激子在活性层给受体界面处解离、自由电子和空穴传输并被电极收集。基于光电二极管结构的光探测器, 由于吸收一个光子理论上最多只能产生一个电子空穴对, 因此 EQE 不能超过 100%。但通过陷阱调控载流子动力学从而产生电荷隧穿注入的设计, PD-OPD 器件也可以被设计成具有光增益的倍增型器件^[9]。

与前两种器件相比, 基于光伏效应的 PD-OPD 虽不具备信号放大作用, 但与 PC-OPD 相比, 具有更低的暗电流、更快的响应速度和更宽的线性动态范围; 与 PT-OPD 相比, 有机光二极管可以在较低反向偏压甚至零偏压下工作。得益于高效光电转换材料的稳步发展, 有机光电二极管也已经达到了较成熟的水平, 同时其优秀的特性也使得 PD-OPD 器件成为新型有机光电材料光探测性能研究的试金石。

2 有机光探测器性能参数

评价 OPD 性能的主要参数有: EQE、响应度、光谱响应范围、暗电流、噪声电流、噪声等效功率、比探测率、线性动态范围、响应速度等。在不同的应用场景和应用领域下, 有不同的探测器器件设计方案, 对于各个性能参数有不同的侧重点。

2.1 EQE 及响应度

EQE 是有机光探测器的一个重要参数, 描述了其光电转换的能力。EQE 定义为在特定波长

下, 收集到的光生电子的数量与入射光子的数量之比。其计算公式可以表示为:

$$EQE = \frac{I_p h\nu}{qP} \quad (1)$$

式中, I_p 是测得的光生电流; q 是基本电荷量; P 是入射光功率; h 是普朗克常数; ν 是入射光的振动频率。

响应度 R 是在某一特定波长下输出的光生电流与入射光功率的比值, 单位为 A/W:

$$R = \frac{J_{ph}}{P} \quad (2)$$

式中, J_{ph} 是光生电流密度, 为总电流密度减去暗电流密度; P 是入射光功率密度。据此, EQE 也可表示为:

$$EQE = \frac{Rh\nu}{q} \quad (3)$$

考虑到 PD-OPD 将光信号转变为电信号的 4 个过程, EQE 的大小取决于 4 个过程的效率: 光吸收效率 (η_A)、激子扩散效率 (η_{ED})、激子解离效率 (η_{CT}) 以及自由电荷收集效率 (η_{CC})^[10]。活性层的厚度对探测器的 EQE 有很大影响: 1) 受限于有机材料的载流子迁移率不高, 为不影响载流子的收集效率, 活性层厚度不应太厚; 2) 由于探测器的夹层结构, 入射到探测器的光与反射的光在有机活性层中相遇发生干涉效应, 会导致光场强度分布的不均匀, 进而影响光的吸收效率。因此虽然活性层厚度的增加一般会有效降低探测器件的暗电流, 但通常需要在更高的 EQE 和更低的暗电流之间做权衡, 在实际中需要综合考虑。

2.2 光谱响应

OPD 的光响应随入射光波长的改变而变化, 光敏性和波长之间的关系就是光谱响应特性, 主要取决于有机光探测器活性层光敏材料的吸收光谱以及器件结构。宽带探测器具有较宽的光谱响应范围, 而窄带探测器具有较窄的光谱响应, 半峰全宽 (FWHM) 通常小于 100 nm。

2.3 暗电流及噪声电流

暗电流 (又称漏电流) 是光探测器的另一个重要参数, 它是探测器件在无光暗态条件下的输出电流。主要由探测器件的电子特性决定, 如载流子迁移率、陷阱密度等^[11], 具体表示为:

$$J_d \propto \frac{qNe^{-\phi/kT}\mu V}{L} \quad (4)$$

式中, N 是发生电荷注入分子点处的体积密度; Φ 是势垒; k 是玻尔兹曼常数; T 是温度; μ 是载流子迁移率; V 是有效电压; L 是活性层的厚度。从式中的可以看到, 活性层的厚度增加时暗电流会降低, 由前文所述, 也会影响器件的其他性能。另一种方法是增大势垒, 在器件中利用电子和空穴阻挡层减少暗电流, 阻挡反向偏置下电荷载流子的注入^[12]。

噪声电流 (i_{noise}) 按来源主要由 3 部分组成, 分别为热噪声、散粒噪声、 $1/f$ 噪声 (又称为闪烁噪声), 其中散粒噪声 (i_{shot}) 和热噪声 (i_{thermal}) 均与频率无关, 故二者又被统称为“白噪声”。它们被表示为:

$$i_{\text{shot}} = \sqrt{2qi_d B} \quad (5)$$

$$i_{\text{thermal}} = \sqrt{\frac{4kTB}{R_{\text{sh}}}} \quad (6)$$

式中, B 是探测带宽; i_d 是暗电流; R_{sh} 是等效并联电阻。

而 $1/f$ 噪声 ($i_{1/f}$) 与频率有关, 是一种低频噪声, 其噪声功率与频率成反比, 在高频时 $1/f$ 噪声显著降低。器件的总体噪声可以表示为:

$$i_{\text{noise}} = \sqrt{i_{\text{shot}}^2 + i_{\text{thermal}}^2 + i_{1/f}^2} \quad (7)$$

需要注意的是, 在一些研究工作中对噪声电流做了近似处理: 仅考虑散粒噪声或白噪声, 但在实际中噪声电流很复杂, 不一定完全仅由散粒噪声或白噪声组成。在低频时, 尤其是在大偏置电压时 $1/f$ 噪声不可忽略。这种对噪声的简化处理可能低估了噪声电流以及高估了比探测率^[13]。

2.4 噪声等效功率及比探测率

光探测器的检测下限一般描述为产生与噪声电流相等的信号电流所需要的入射光功率。噪声等效功率 (NEP) 是指当信噪比为 1 时的最小入射光功率, 可用来评估探测器件的灵敏度。单位为 $\text{W}/\text{Hz}^{1/2}$, 其计算公式如下:

$$\text{NEP} = \frac{i_{\text{noise}}}{R\sqrt{B}} \quad (8)$$

NEP 的倒数是探测率, 可以表示器件的探测能力。但由于噪声水平与探测器的有效探测面积有关, 为比较不同光探测器的探测性能, 探测率对探测器的有效感光面积 (A) 做归一化处理后可以得到比探测率 (D^*)。单位为 $\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ 或

Jones, 计算公式如下:

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{\text{NEP}} = \frac{R\sqrt{AB}}{i_{\text{noise}}} \quad (9)$$

如前文所述对噪声电流不同的处理会导致比探测率的高估, 对同一器件, 通过散粒噪声计算出来的比探测率 D_{shot}^* 比通过噪声电流计算出来的比探测率 D_i^* 高出 1~2 个数量级。因此在不同计算标准下得到的比探测率值存在难以横向比较的问题。

2.5 线性动态范围

探测器的工作光强范围用动态范围来描述, 以最大和最小可探测电流表示。在使用过程中, 通常需要探测器件工作在线性动态范围 (LDR) 内。LDR 也是探测器的一个重要参数, 它描述了光电流与入射光功率线性变化的范围。在这一范围内光电流与入射光功率成正比, R 是个常数, EQE 不随入射光功率而变化。其计算公式如下:

$$\text{LDR} = 20\lg \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{min}}} = 20\lg \frac{J_{\text{max}}}{J_{\text{min}}} \quad (10)$$

式中, P_{max} 和 P_{min} 分别是线性变化范围内的最大入射光功率和最小入射光功率; J_{max} 和 J_{min} 分别是线性变化范围内的最大光电流密度和最小光电流密度。

2.6 响应速度

响应速度也是 OPD 的一个重要性能参数, 它描述了探测器对输入光产生响应的快慢。通常用响应时间来表示: 它包含了上升时间 (τ_r) 以及下降时间 (τ_f)。其中 τ_r 定义为输出光电流由最大值的 10% 上升到 90% 所需的时间间隔; 与之对应的 τ_f 定义为停止光入射后输出光电流由 90% 下降到 10% 所需的时间间隔。

-3 dB 带宽 (又被称为截止频率) 描述了 OPD 在频域中的响应速度, 是指在周期性光信号条件下, 随光信号频率的增加光电流下降 3 dB (为最大值的 0.707 倍) 时的频率值。-3 dB 带宽与载流子渡越时间以及器件的“电阻-电容” (RC) 时间常数有关, 可以表示为:

$$\frac{1}{f_{-3\text{dB}}^2} = \frac{1}{f_t^2} + \frac{1}{f_{\text{RC}}^2} \quad (11)$$

这里 f_t 和 f_{RC} 分别指载流子渡越时间限制带宽和 RC 限制带宽, 定义为:

$$f_t = \frac{3.5}{2\pi\tau_r} \quad (12)$$

$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (13)$$

式中, t_{tr} 是载流子渡越时间; R 是总的串联电阻。

一般来说减小活性层厚度会使渡越时间减短而增大 f_t ($t_{tr}=L^2/\mu V$, μ 是载流子迁移率, V 是偏置电压, L 是活性层厚度), 但随着厚度的减小电容同时也会增加, RC 时间常数增大导致 f_{RC} 减小。因此应综合考虑各因素后来优化 -3 dB 带宽^[13]。

3 短波红外有机光探测材料发展

无机 SWIR 材料具有高迁移率、高性能、高稳定性等优点, 但制备工艺复杂、成本高, 通常需要高温晶体外延生长等技术制备, 且不具有机械柔性。因此具有柔性、价格低廉、重量轻等优势且在 EQE、响应度、LDR 等核心性能上可与无机 SWIR 材料相媲美的有机 SWIR 材料在穿戴电子设备、工业监控系统、军事系统等领域中有很大的应用潜力。有机光探测材料分为聚合物和小分子两类, 如果用于异质结这两类材料又分为给体和受体。但实际上 SWIR 聚合物给体材料较多而聚合物受体材料尚未见报道。SWIR 小分子给体很少, 主要为小分子受体。此外, 离子型^[14] 和电荷转移复合物型^[15] SWIR 光敏材料有少量研究, 这里不做介绍。

3.1 短波红外聚合物光探测材料

过去十几年来, 各种窄带隙共轭聚合物已被用于光探测器件, 并成为了热点研究课题^[16]。为了使聚合物有效吸收 SWIR 光, 研究人员通过延长共轭长度、引入给体-受体推拉结构、增强给体/受体单元给/吸电子能力以及将芳香结构转换为醌型结构等策略来减小材料带隙。相对于小分子材料, 聚合物具有更好的热稳定性和形貌稳定性以及优异的拉伸性和机械耐久性。聚合物 OPD 可以通过印刷技术沉积到各种轻质、柔性的基板上, 从而实现大面积柔性器件制备, 应用潜力巨大。

文献 [17] 设计了一种新型低带隙聚合物 PTT, 响应光谱勉强到达 SWIR 区域。他们利用酯基改性的聚噻吩并 [3,4-b] 噻吩, 成功降低了低带隙聚合物的 HOMO 能级, 具有良好的溶解性和成膜性。基于该聚合物的 OPD 器件, 在零偏压、850 nm 的波长处工作时, EQE 为 19%, 在 -5 V 偏压时增加至 38%, 对应的 R 计算为 0.13 和 0.26 A·W⁻¹, 850 nm 处的 NEP 为 3.85×10⁻¹² W/Hz^{1/2}。将封装好的器件在空气中储存 6 个月, 其性能下降幅度不到 20%。

文献 [18] 使用低带隙半导体聚合物 PDDTT

与 PC61BM 混合制成了具有 SWIR 响应 (300~1 450 nm) 的聚合物光探测器。该 OPD 器件在 -0.5 V 偏压下 800 nm 的波长处工作时, 器件的 EQE 为 26%, R 为 0.17 A·W⁻¹。为了最大限度降低暗电流, 利用 PS-TPD-PFCB 作为电子阻挡层插在 PEDOT 和活性层 PDDTT:PC60BM 中间, 同时利用 C60 作为空穴阻挡层插在活性层和 Al 电极之间。优化后的 OPD 器件在 300~1 150 nm 的波长内 D_{shot}^* 大于 10¹³ Jones, 在 1 150~1 450 nm 的波长范围内 D_{shot}^* 大于 10¹² Jones, 且 LDR 超过 100 dB; 其性能可以与基于 Si 和 InGaAs 的无机光探测器媲美。

文献 [19] 再次报道了一种低带隙半导体聚合物 PCPDTBT, 并与 PC70BM 受体材料组成了本体异质结制备 OPD。基于同样的策略, 他们通过使用 PS-TPD-PFCB 电子阻挡层和 C60 空穴阻挡层, 将器件暗电流降低了 3 个数量级, 从而将探测率提高了 20 倍。优化后的器件在 800 nm 波长下工作时, 在零偏压下, R 为 0.053 A·W⁻¹, 在 -0.5 V 偏压下, 响应度提升至 0.072 A·W⁻¹, D_{shot}^* 为 4.0×10¹³ Jones。该结果表明电子阻挡层和空穴阻挡层对于实现高性能近红外光探测器非常重要。

文献 [20] 使用 TZBTTT 单元作为给体-受体 (D-A) 共聚物结构中的电子受体单元, 合成了一种新型 D-A 低带隙半导体聚合物 PTZBTTT-BDT, 并和 PC61BM 混合制备了近红外聚合物光探测器, 该器件工作在 400~1 100 nm。他们通过在活性层和 Ag 电极之间加入醇/水溶性共轭聚合物 PFN 作为电子提取层, 使得 OPD 器件在 800 nm 波长处工作时, 零偏压下的 EQE 从 13% 增加到 16%, 相应的响应度从 0.08 A·W⁻¹ 增加到 0.10 A·W⁻¹, D_{shot}^* 为 1.75×10¹³ Jones, 比没有 PFN 阴极夹层时高出两倍。

文献 [21] 设计并合成了一系列主链中含有三联噻吩和噻吩并 [3,4-b] 噻二唑单元但相同侧链数量不同的给体-受体 (D-A) 型低带隙聚合物 P1-P5, 用来研究侧链对聚合物性质的影响。该研究表明, 侧链含量的变化会影响聚合物的溶解度和薄膜形貌, 并会进一步影响器件的光响应度和暗电流。在 5 种不同的聚合物中, 基于 P4 的光探测器表现出最优性能, 该器件在 800 nm 波长下工作时, -0.1 V 偏压下的 D_{shot}^* 为 1.4×10¹² Jones, 在 -2 V 偏压下的 R 为 0.060 8 A·W⁻¹。

文献 [22] 通过将 BTT 核心与噻吩融合构建了一种新型给体单元二噻吩并苯并三噻吩 (DTBT), 并利用该单元合成了聚合物 PDT 和 PDTt, 制备的器件在 300~1 600 nm 的波长内具有光响应性。在 900 nm 的波长处和 -0.1 V 偏压下, PDT:PC61BM 器件的响应度为 $0.0024 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, D_{shot}^* 为 2.6×10^{12} Jones, PDTt:PC61BM 器件的响应度为 $0.0017 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, D_{shot}^* 为 2.1×10^{12} Jones。

文献 [23] 确定了提高 SWIR-OPD 光响应和灵敏度的关键机制。他们基于 P1 和 P2 两种聚合物材料与 PC71BM 组成本体异质结制备了 SWIR-OPD。将高介电常数有机分子 CA 作为添加剂, 在不影响两种本体异质结形貌的情况下提高了混合物的介电常数, 从而降低了激子结合能, 并提高了激子解离效率。在具有 CA 的 P1 器件中, 在 1 100 nm 波长下工作时, 零偏压下 R 为 $0.23 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, 通过噪声电流得到的 D_i^* 为 1.2×10^{11} Jones。

文献 [24] 设计并合成了 3 种基于强吸电子单元的低带隙聚合物 P1、P2 和 P3。基于 P1、P2 和 P3 的 OPD 器件在 -2.0 V 偏压下的最大 EQE 值分别为 20.1%、31.1% 和 14.4%, 分别对应 300~1 540 nm、300~1 340 nm 和 300~1 580 nm 的光谱响应。从 EQE 计算出的最大响应度值分别为 $0.08 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 、 $0.127 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 和 $0.052 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, 最大峰值在近红外区域的 1 150 nm、770 nm 和 1 040 nm 处; 在 -0.1 V 下偏压下对应的 D_{shot}^* 分别为 2.2×10^{11} 、 3.0×10^{12} 、 9.1×10^{11} Jones。

文献 [25] 报道了光谱响应范围为 350~2 500 nm 的低带隙给体-受体 (D-A) 共轭共聚物 PBBTPD。他们将该聚合物与富勒烯衍生物三苯基-C61-丁酸甲酯 (Tri-PC61BM) 混合制备了 SWIR-OPD。在器件上采用聚吡咯作为界面层来匹配 PBBTPD 的能级, 并使用 Ba/Al 双阴极来压缩暗电流, 从而产生了较大的光电流与暗电流比, 使得其器件在 350~2 500 nm 的波长内的 D_{shot}^* 大于 10^{11} Jones。该器件在 1 500 nm 波长下工作时, -0.5 V 的偏压下响应度为 $0.14 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, D_{shot}^* 为 2.2×10^{11} Jones。

文献 [26] 受靛蓝的启发, 开发了吸电子的 BAI 单元, 并与一组富电子单体共聚, 得到一系列具有近红外吸收的半导体聚合物。他们将这些聚合物与 PC71BM 组成本体异质结制备了 SWIR-OPD, 其中 PTTBAI 在 SWIR 区域表现最好, 在 -2 V 偏压下, 1 000 nm 的波长处工作时的响应度约为

$0.24 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 。此外, 基于 PTTBAI 的 OPD 实现了最高探测率, 在 -2 V 偏压下, 600~1 100 nm 的光谱范围内的 D_{shot}^* 约为 10^{12} Jones, 其器件上升和下降时间分别是 25 μs 和 30 μs , 并具有 145 dB 的 LDR。该器件的 LDR 超过了基于 Si(120 dB) 和 InGaAs (66 dB) 的无机光探测器。

文献 [27] 利用 [1,2,5] 噻二唑并 [3,4-g] 喹啉 (TQ) 与富电子单元结合, 合成了一系列超低带隙共聚物。这些聚合物的光学带隙在 0.87~1.14 eV 内。他们将这些聚合物与 PC71BM 组成本体异质结制备了 SWIR-OPD。其中带隙最小的材料 PTTQ(BO) 显示出最高的 EQE。在 -2 V 偏压下, 在 1 130 nm 处工作时, PTTQ(BO) 的 R 为 $0.16 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, 可响应的最大波长为 1 500 nm, 且在 900~1 250 nm 内的 $D_{\text{shot}}^* > 10^{10}$ Jones。此外, 带隙最大的材料 PBTQ(OD) 具有最佳的 OPD 性能。其在 -2 V 偏压下, 350~1 050 nm 内的 $D_{\text{shot}}^* > 10^{11}$ Jones, 并在 950 nm 波长下的 R 为 $0.08 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 。

文献 [28] 合成了由 TQ 为受体单元、噻吩单元作为给体的共聚物, 并与 Y7 组成本体异质结制备了近红外 OPD。由聚合物 P1 制备的 OPD 在 1 200 nm 波长处工作时, 在 -1 V 偏压下的 R 为 $0.19 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, D_i^* 为 2.96×10^{10} Jones。

文献 [29] 将超低带隙聚合物 TQ-T 分别与小分子受体 IEICO-4F 和 Y6 组成本体异质结, 用于获得探测波长超过 1 100 nm 的 SWIR-OPD。其中, TQ-T: IEICO-4F 器件具有出色的红外响应度, 在 1 200 nm 波长下工作时, 在 -2 V 偏压下, R 为 $0.03 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, 并且其探测波长高达 1 800 nm, 其 D_i^* 在 350~1 800 nm 波长内为 $10^9\sim 10^{10}$ Jones。对比发现, TQ-T 与 IEICO-4F 的更精细混合可以实现比 TQ-T:Y6 混合物更快的电荷分离、上升和下降时间以及 OPD 响应速度, 这是由于 TQ-T:Y6 混合物受到严重的相分离限制。

文献 [30] 在之前工作的基础上合成了一种吸收波长高达 1 500 nm 的近红外聚合物 TQ-3T。TQ-3T 和 IEICO-4F 混合的 OPD 在 1 200 nm 波长下工作时, 在 -2 V 偏压下, R 为 $0.05 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, D_i^* 为 1.03×10^{10} Jones。与之前报道的近红外 OPD 相比, 他们证明了近红外区域 OPD 性能的改善是由于增强的结晶度和更优的能级排列导致电荷复合减少。

文献 [31] 结合引入更大杂原子、区域规则骨架和侧链分支位置扩展的策略, 开发了窄带隙聚合

物半导体 PPCPD。OPD 的光谱响应范围从近紫外到短波长红外区域, 在 900~1 200 nm 内的性能达到了与基于砷化铟镓的无机晶体探测器竞争的水平。OPD 工作在-0.1 V 偏压下, 在 1.15 μm 处 D_{shot}^* 为 5.55×10^{12} Jones, R 为 $0.136 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

文献[32]发现在聚合物给体 CDT-TQ 与 PC71BM 组成的本体异质结中加入宽带隙绝缘聚合物 PSU, 可以稀释传输和捕获位点, 从而抑制噪声。绝缘聚合物降低了本体异质结中的陷阱态密度和载流子迁

移率, 并产生了更厚的薄膜。虽然这会降低总光电流, 但噪声的下降幅度更大。在加入 45 wt% 的 PSU 后, 在-2 V 偏压下, 工作在 600~1 400 nm 范围内的 OPD 器件的 D_{i}^* 提高了两个数量级, 从 10^8 Jones 提高到 10^{10} Jones。器件在 1 100 nm 处工作时, 在-2 V 偏压下, R 为 $0.07 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, D_{i}^* 为 6.6×10^{10} Jones。这项研究表明, 加入绝缘聚合物可以缓解窄带隙光探测器的噪声问题。表 1 为基于聚合物的 SWIR-OPD 的基本性能总结。

表 1 基于聚合物的 SWIR-OPD 的基本性能总结

Active layer	$\lambda_{\text{onset}}/\text{nm}$	bias/V	$R/\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$	D^*/Jones	文献
PTT:PCBM	1 000	-5	0.26 @ 850 nm	NA	[17]
PDDTT:PCBM	1 400	-0.1	0.17 @ 800 nm @ -0.5 V	2.3×10^{13} @ 800 nm (shot)	[18]
PCPDTBT:PC70BM	1 100	-0.5	0.072 @ 800 nm	7.2×10^{12} @ 800 nm (shot)	[19]
PTZBTTT-BDT:PCBM	1 200	0	0.1 @ 800 nm	1.75×10^{13} @ 800 nm (shot)	[20]
P3:PCBM	1 200	-0.1	0.067 1 @ 800 nm @ -2 V	3.7×10^{11} @ 800 nm (shot)	[21]
P4:PCBM	1 200	-0.1	0.060 8 @ 800 nm @ -2 V	1.4×10^{12} @ 800 nm (shot)	[21]
P5:PCBM	1 200	-0.1	0.043 8 @ 800 nm @ -2 V	7.1×10^{11} @ 800 nm (shot)	[21]
PDT:PCBM	1 200	-0.1	0.002 4 @ 900 nm	2.6×10^{12} @ 900 nm (shot)	[22]
PDTt:PCBM	1 200	-0.1	0.001 7 @ 900 nm	2.1×10^{12} @ 900 nm (shot)	[22]
P1:PC70BM:CA	1 400	0	0.23 @ 1 100 nm	1.2×10^{11} @ 1 100 nm	[23]
P1:PC70BM	1 540	-0.1	0.08 @ 1 150 nm @ -2 V	2.2×10^{11} @ 1 150 nm (shot)	[24]
P2:PC70BM	1 340	-0.1	0.127 @ 770 nm @ -2 V	3.0×10^{12} @ 770 nm (shot)	[24]
P3:PC70BM	1 580	-0.1	0.052 @ 1 040 nm @ -2 V	9.1×10^{11} @ 1 040 nm (shot)	[24]
PTTBAI:PC70BM	1 100	-2	~ 0.24 @ 1 000 nm	$\sim 10^{12}$ @ 600-1 100 nm (shot)	[26]
PBBTPD:Tri-PCBM	2 500	-0.5	0.14 @ 1 500 nm	2.2×10^{11} @ 1 500 nm (shot)	[25]
PTTQ(BO):PC71BM	1 500	-2	0.16 @ 1 130 nm	$\sim 10^{10}$ @ 900-1 250 nm (shot)	[27]
PBTQ(OD):PC71BM	1 100	-2	~ 0.08 @ 950 nm	$\sim 10^{11}$ @ 350-1 050 nm (shot)	[27]
P1:Y7	1 500	-1	~ 0.19 @ 1 200 nm	2.96×10^{10} @ 1 200 nm	[28]
TQ-T:IEICO-4F	1 800	-2	0.03 @ 1 200 nm	$\sim 109 \times 10^{10}$ @ 350-1 800	[29]
TQ-3T:IEICO-4F	1 400	-2	0.05 @ 1 200 nm	1.03×10^{10} @ 1 200 nm	[30]
PPCPD:PC61BM	1 300	-0.1	0.136 @ 1 150 nm	5.55×10^{12} @ 1 150 nm	[31]
CDT-TQ:PC71BM:PSU	1 300	-2	0.07 @ 1 100 nm	6.6×10^{10} @ 1 100 nm	[32]

3.2 短波红外小分子光探测材料

相比于聚合物材料, 小分子材料具有确定的分子结构、良好的批次重复性、易于提纯、较好的结晶性等优点, 使得其在 SWIR-OPD 领域占据重要地位。小分子材料依据其在光活性层中传输电荷种类的不同可以简单分为小分子给体材料和小分子受体材料。

卟啉带是一类小分子给体材料的代表, 它们可以通过在空间上扩展 π -电子系统的共轭实现更大的波长吸收。文献[33]使用基于三联卟啉带二聚体 Pffused 制备了 SWIR-OPD, 器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/Pffused/C60/BCP/Ag。器件工作在零偏压下, 在

1 350 nm 波长处 R 为 $0.07 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, D_{i}^* 为 2.3×10^{10} Jones。

文献[34]制备了以小分子酞菁铅 PbPc 和 C70 富勒烯分别为给体和受体的高性能全色 OPDs。OPD 采用 PbPc/PbPc:C70/C70 杂化平面混合分子异质结结构, 器件工作在零偏压下, 在 890 nm 处的 R 峰值达到了 $0.22 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 热噪声限制比探测率 (D_{i}^*) 为 4.2×10^{12} Jones。

文献[35]展示了第一个基于稳定苯并三嗪基的有机双自由基材料 FDT。基于小分子给体材料 FDT 的 OPD 采用 ITO/MoO₃/FDT:PC61BM/Ca/Al 的器件结构, 在零偏压下工作, 在 1 200 nm 波长下 D_{shot}^* 为 1.0×10^{11} Jones。

小分子受体具有的高消光系数和能隙易调节等特点在构建 SWIR-OPD 时具有重要意义。此外,小分子受体在有机光伏领域表现出的优异性能,保证了 OPD 的高响应度,为高性能 SWIR-OPD 奠定重要基础。

调控分子内电荷转移效应是调控小分子受体能隙的有效策略之一,通过增强 D 单元的给电子能力与 A 单元的吸电子能力能有效窄化小分子受体能隙。一类基于环戊二噻吩中间核的 SWIR 吸收小分子受体引起了学者的广泛研究。文献 [36] 设计了两种几乎同结构的电子受体 CO1-4F 和 COTIC-4F,其起始吸收波长分别为 1 030 nm 和 1 130 nm。通过在连接富电子环戊二噻吩核心和吸电子末端基团的噻吩连接单元上用烷基取代烷氧基,实现了分子内电荷转移特性的调制。基于电子受体材料 COTIC-4F 的 OPD 器件实现了零偏压下在 970 nm 的波长处 $0.37 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的 R 以及 1.7×10^{11} Jones 的 D_{shot}^* 。通过侧链工程对小分子的调节,基于 CO1-4F 的 OPD 器件实现了零偏压下在 920 nm 的波长处 $0.46 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的 R 值,以及 1.5×10^{12} Jones 的 D_{shot}^* 。文献 [37] 提出了一种基于新型超窄带隙小分子受体 CO1-4Cl 的 OPD,在 -0.1 V 偏压下 920 nm 的波长下工作,实现 $0.50 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的 R 值。通过有效地延迟空间电荷限制电流的开始和抑制分流泄漏电流,优化后的器件在 10^{10} nm 的近红外光谱区域显示出 10^{12} Jones 左右的 D_{shot}^* 。2021 年文献 [38] 开发了一种 OPD,将一种新型窄带隙小分子受体 COTIC-4Cl 与聚合物给体 PTB7-Th 结合在一起,PC71BM 作为第三组分存在。该器件具有 $300\sim 1\,200 \text{ nm}$ 的宽光谱响应,超越了传统硅基探测器的检测上限,在 1 100 nm 波长处,该器件的 D_{shot}^* 为 5×10^{12} Jones, R 值为 $0.3 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 。2023 年文献 [39] 设计了一种由一个 sp³ 碳原子连接一个环戊二噻吩单元和一个茱单元的螺旋-共轭核心单元,螺旋 [4h-环五 [2,1-b:3,4-b]] 二噻吩-4,9''[9H] 茱 (SPDT),用于构建 A-D-A 结构的窄能隙小分子受体 tSPT-4F。在 tSPT-4F 的螺茱单元上连接两个叔丁基,以精细调节其溶解度和分子间堆叠。这种正交螺旋共轭平面使 tSPT-4F 具有更刚性的构象,从而具有更好的分子间堆叠,从而使其在 1 000 nm 以上的吸收增强。基于 tSPT-4F 的器件在 -0.1 V 的反向偏置下,在 10^{10} nm 处的 D_{shot}^* 为 1.25×10^{13} Jones, R 为 $0.40 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 。文献 [40] 成功地设计和合成了新的超窄带隙氰基

取代的小分子受体。研究表明氰基取代的小分子受体 (COTCN 和 COTCN2) 由于具有较强的吸电子性质,具有较深的前沿分子轨道能级和较窄的光学能隙。在本体异质结体系中,随着取代氰基数量的增加,暗电流和噪声谱密度有效地最小化。当 OPD 具有相似的实验条件时,有效抑制了强烈依赖电荷注入势垒的注入。因此,基于 PTB7-Th:COTCN2 的 OPD 在 1 000 nm 近红外照明下,在 -0.5 V 的反向偏置下,相比于基于 PTB7-Th:COTCN 的 OPD,1 000 nm 处 R 和 D_{shot}^* 均有提高,获得了最大 D_{shot}^* 为 1.33×10^{11} Jones, R 为 $0.23 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 。文献 [41] 采用了一种 π 桥分子工程策略,用苯并噻唑取代烷氧噻烯基用于超窄带隙小分子受体,同时实现了近红外区域的高光响应和低噪声电流密度。新合成的光带隙低于 1.14 eV 的非对称小分子 COB,在 970 nm 波长处分别具有 $0.455 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的高 R 值。特别是,由于有效抑制了噪声电流密度,COB 基 OPD 在 -0.5 V 偏压下具有 3.29×10^{12} Jones 的 D_{shot}^* 值。这项工作表明 π 桥分子工程策略有助于实现具有高近红外光响应和低噪声电流的高灵敏度 OPD。文献 [42] 制备了两种响应达 1 200 nm 的螺旋结构非富勒烯受体,分别为 DPA-4F 和 TPA-4F。通过将螺旋核单元上的取代基由己基变为苯基,TPA-4F 呈现出端基之间“头到尾”相互作用和螺旋核单元之间“核到核”相互作用的有序三维堆叠网络。结果表明,TPA-4F 分子序的增强可以有效地使光谱响应红移,减少能量无序,降低 OPD 中态的陷阱密度。基于 TPA-4F 的 OPD 工作在零偏压下,在 1.10 μm 处具有 2.67×10^{13} Jones 的 D_{shot}^* 值以及 $0.25 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的 R 值。而基于 DPA-4F 的 OPD 工作在零偏压下,在 1.10 μm 处仅具有 2.07×10^{12} Jones 的 D_{shot}^* 值以及 $0.06 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的 R 值。同年文献 [43] 采用噻吩 [3,4-b] 噻吩 (TT) 衍生物和噻吩 [3,4-b] 吡嗪 (TPy) 衍生物为 π 桥,成功设计并合成了 TSIC-4F、STIC-4F 和 TPIC-4F 这 3 种小分子受体。由于分子内 S-S 和 S-N 的相互作用,STIC-4F 和 TPIC-4F 的分子骨架平面性增强。采用 PTB7-Th 作为聚合物供体后,基于 TPA-4F 的 OPD 工作在 -0.1 V 偏压下,在 1 060 nm 处具有 5.91×10^{11} Jones 的 D_{shot}^* 值以及 $0.06 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的 R 值。基于 STIC-4F 的 OPD 工作在 -0.1 V 偏压下,在 940 nm 处具有 6.80×10^{11} Jones 的 D_{shot}^* 值以及 $0.26 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的 R 值。

通过将有机光伏领域实现高性能的 SWIR 吸收

小分子受体引入 OPD 领域有望实现高性能 SWIR-OPD。文献 [44] 引入了一种新的小分子受体 COi8DFIC, 与富勒烯衍生物 PC71BM 和给体聚合物 PTB7-Th 混合形成三元异质结活性层。该三元 OPD 能实现 400~1 000 nm 的宽光谱响应, 无偏置下工作, 在 670 nm 处的 D_i^* 大于 1×10^{12} Jones, R 为 $0.35 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。2020 年文献 [2] 将小分子受体 IEICO-4F 引入 OPD, 所得到的器件光谱响应覆盖 300~1 000 nm 的波长, 在 930 nm 处获得了 5.1×10^{13} Jones 的高 D_{shot}^* 值和 $0.54 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的高 R 值。

文献 [45] 开发了一种对波长为 1 000~1 600 nm 的 SWIR 光敏感的大面积有机 SWIR 光电探测器。该 OPD 引入一种起始吸收波长达 1 600 nm 的杂多环芳香族化合物 SWIR dye 制备了有机 SWIR 本体异质结活性层。OPD 工作在 -0.1 V 偏压下, 在 1 340 nm 处获得了 3×10^9 Jones 的 D_{shot}^* 值和 $0.01 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的 R 值。

文献 [46] 开发了一种超低带隙小分子受体 O4TFIC, 其吸收光至 1 020 nm, 用于基于本体异质结的 OPD 器件。OPD 工作在零偏压下, 在 890 nm 处的最大响应度为 $0.50 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 在 915 nm 处获得了 9×10^{11} Jones 的 D_i^* 值。

文献 [47] 报道了一种新的二噻吩构建块, 即 PDT, 它在广泛使用的二噻吩构建块中具有较强的给电子能力。采用 PDTT 作为给电子核心, DFIC 作为接受电子终端, 开发的 SWIR 电子受体 PDTTIC-4F 光吸收高达 1 030 nm, 超过了众所周知的 COi8DFIC 受体。与 COi8DFIC 中的碳氧桥核 COi8 相比, PDTT 的合成复杂性显著降低。最佳的 OPD 器件表现出令人信服的性能指标, 工作在零偏压时, 920 nm 处 R 为 $0.48 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 出色的 D_{shot}^* 达到 2.4×10^{13} Jones。随后文献 [48] 设计并合成了一种新的稳定的窄带隙全稠环小分子受体 PDTTYM, 它是由富电子单元 PDTT 发展而来, 起始吸收波长为 1 020 nm。优化后的 OPD 器件工作在零偏压时, 900 nm 处 R 为 $0.48 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, D_{shot}^* 达到 1.31×10^{13} Jones。

文献 [49] 报道了一个全稠环 N 型分子 FM2, 具有 1.22 eV 的光学带隙和强近红外吸收, 起始吸收波长为 1 013 nm。该分子由 14 个芳香环组成, 具有电子给体-受体特征。基于该化合物的 OPD 在 0 V 时具有非常低的暗电流密度, 该器件在 400~1 000 nm 波长区域具有超过 1 013 Jones 的 D_{shot}^* , 在 880 nm 波长区域具有 4.65×10^{13} Jones 的

峰值 D_{shot}^* , 以及 $0.34 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的 R 值。

文献 [3] 开发了一种具有强给电子性质和弯曲几何结构的吡咯 [3,2-b] 噻吩 [2,3-d] 杂环核 (BPPT)。相对于类似物 Y6, 含有 BPPT 的分子 BPPT-4Cl 表现出更大的跃迁偶极矩, 导致分子在 1 000 nm 以上具有非常大的吸收系数 ($3.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$)。这一值高于典型强吸收有机半导体 ($\sim 1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 比商用无机材料 (如 c-Si、Ge 和 InGaAs) 高约 2 个数量级。基于 BPPT-4Cl 共混聚合物 PBDB-T 的光电探测器在 310~1 010 nm 的宽波长范围内具有 10^{12} Jones 以上的高 D_i^* 值, 在峰值波长 870 nm 下为 2.12×10^{13} Jones。

利用预酞式 (proquinoidal) 或酞式 (quinoidal) 结构单元作为中心构筑 A-D-A'-D-A 分子框架的小分子受体可以利用酞式-芳香式共振带来的能量降低, 有效降低分子能隙, 实现吸收光谱范围的拓宽。文献 [50] 设计并合成了一个具有 1.11 eV 窄光学带隙的新型受体 NTQ, 以展示第一个具有非稠合 A-D-A'-D-A 分子框架的 SWIR-OPD 实例。在 -0.1 V 的偏置下, 基于 NTQ 的器件在 1 000 nm 处具有 3.72×10^{12} Jones 的 D_{shot}^* , 并且在 320~1 070 nm 范围内具有 10^{12} Jones 以上的 D_{shot}^* 响应。文献 [51] 报道了一种基于噻吩并 [3,4-c] 噻二唑 (TTD) 的窄带隙小分子受体材料 TTD(DTC-2FIC)2 具有强 SWIR 吸收。该分子采用 A-D-A'-D-A 分子框架, 起始吸收波长达 1 300 nm。采用 PTB7-Th 作为给体, 基于 TTD(DTC-2FIC)2 的 OPD 在 1 100 nm 处的 R 为 $0.095 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 在 1 200 nm 处的 R 为 $0.074 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。此外, 在 1 200 nm 的波长下, D_i^* 超过 10^{11} Jones。文献 [4] 报道了一种新的超低带隙分子半导体 TBzIC, 具有预酞式三环缺电子中心单元和多个非共价构象锁。SWIR-OPD 在零偏置下实现了 1 100 nm 光照下 $0.23 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的 R 值。此外, 活性层中的低能量无序和陷阱密度导致热生载流子和暗电流得到显著抑制, 从而获得了出色的 D_{shot}^* , 在 $0.50 \sim 1.21 \mu\text{m}$ 范围内超过 10^{13} Jones。文献 [52] 报道了一个酞式中心结构的超低带隙 N 型小分子 BDP4Cl, 吸收起始达 1 240 nm。酞式中间核通过降低能量无序和陷阱密度来减少热生载流子。结果表明: 自供电 OPD 在 400~1 200 nm 范围内的 D_i^* 超过 10^{12} Jones。在 1 100 nm 处, 零偏压下的 R 值为 $0.17 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, D_i^* 为 3.81×10^{12} Jones。

文献 [53] 通过引入新设计的具有高电负性的

酞式末端, 将有机小分子半导体的吸收范围扩展到硅带隙以下, 甚至达到 0.77 eV。在所制备的基于 L2 的 OPD 器件中, 在 0.41~1.2 μm 范围内, 零偏压下的 D_i^* 大于 10^{12} Jones, 在 1.02 μm 范围内的 D_i^* 最大值为 2.9×10^{12} Jones。OPD 在 0.9~1.2 μm 范围内的高 D_i^* 与商用 InGaAs 光电探测器相当。

文献 [54] 使用了一种新的分子设计策略的共振 N-B \leftarrow N 单元, 即平衡共振硼氮共价键 (B-N) 和硼氮配位键 (B \leftarrow N), 合成了一系列以噻吩熔合 4,4-二氟-4-硼-3a,4a-二氮-s-苯并二茛 (TB) 为重复单元的单分散低聚物。以 TB 四聚体 OTB4 为电子受体的 OPD 在零偏置下, 在 1 180 nm 处具有 2.98×10^{11} Jones 的 D_i^* 值和 $0.036 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的 R 值。

文献 [55] 制备了一种起始吸收波长为 1 150 nm 的小分子受体 FB-C6。其窄小的带隙得益于硼氮共价键 (B-N) 和硼氮配位键 (B \leftarrow N) 在 TB 单元中的平衡共振, 以及强的分子内电荷转移 (ICT) 效应。

该分子具有较强的近红外吸收, 吸收峰在 1 019 nm 处, 光学带隙低至 1.07 eV。利用该分子作为 OPD 器件中的电子受体, 实现了 300~1 150 nm 的宽光响应波长范围。在 -0.1 V 偏置下, 器件在 970 nm 处具有 $0.29 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 的 R 值, 峰值 D_i^* 为 2.39×10^{12} Jones, 在 1 064 nm 处仍保持 1.59×10^{12} Jones 的高 D_i^* 。

文献 [56] 合成了一个光谱覆盖范围为 0.3~1.3 μm 的 SWIR 小分子 ATT-X-Fin, 其峰值在 1 100 nm 处。该 OPD 具有优化的激子解离、电荷注入和 SWIR 透过率, 在零偏置下, 在 1 110 nm 处的 R 为 $0.53 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, D_i^* 为 1.71×10^{13} Jones。

总的来说, 基于锗 (Ge)、氮化镓 (GaN)、镓镓砷 (InGaAs)、碲镉汞 (HgCdTe) 等的无机 SWIR 器件的性能更优且探测波长更长, 部分有机 SWIR 器件性能可以与之相媲美, 距离完全持平或超越无机 SWIR 器件仍有很长的路要走。表 2 为基于小分子的 SWIR-OPD 的基本性能总结。

表 2 基于小分子的 SWIR-OPD 的基本性能总结

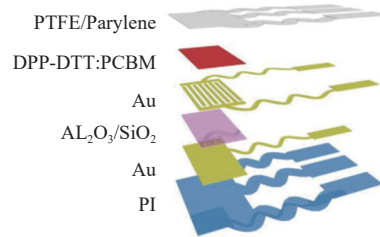
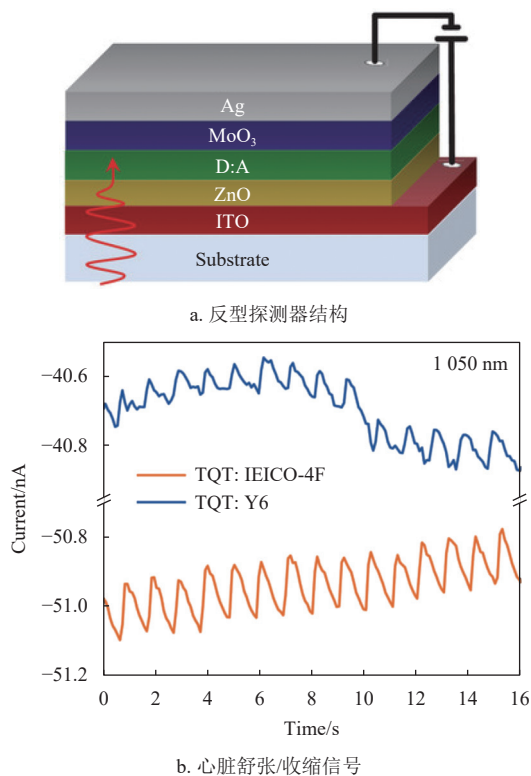
Active layer	$\lambda_{\text{onset}}/\text{nm}$	bias/V	$R/\text{A} \cdot \text{W}^{-1}$	D^*/Jones	文献
Pfused:C60	1 600	0	0.07 @ 1 350 nm	2.3×10^{10} @ 1 350 nm	[33]
PbPc:C70	1 100	0	0.22 @ 890 nm	4.2×10^{12} @ 890 nm(thermal)	[34]
FDT:PC61BM	1 500	0	NA	1.0×10^{11} @ 1 200 nm(shot)	[35]
PTB7-Th:COTIC-4F	1 130	0	0.37 @ 970 nm	1.7×10^{11} @ 970 nm(shot)	[36]
PTB7-Th:CO1-4F	1 030	0	0.46 @ 920 nm	1.5×10^{12} @ 920 nm(shot)	[36]
PTB7-Th:CO1-4Cl	1 040	-0.1	0.50 @ 920 nm	1.0×10^{12} @ 920 nm	[37]
PCE10:COTIC-4Cl:PC71BM	1 250	-0.1	0.30 @ 1 100 nm	5.0×10^{12} @ 1 100 nm	[38]
PTB7-Th:tSPT-4F	1 060	-0.1	0.40 @ 1 010 nm	1.2×10^{13} @ 1 010 nm	[39]
PTB7-Th:COTCN	1 170	-0.5	0.21 @ 1 000 nm	6.9×10^{10} @ 1 000 nm	[40]
PTB7-Th:COTCN2	1 180	-0.5	0.23 @ 1 000 nm	1.3×10^{11} @ 1 000 nm	[40]
PTB7-Th:COB	1 150	-0.5	0.45 @ 970 nm	3.2×10^{12} @ 970 nm	[41]
PCE10:DPA-4F	1 200	0	0.06 @ 1 100 nm	2.1×10^{12} @ 1 100 nm	[42]
PCE10:TPA-4F	1 200	0	0.25 @ 1 100 nm	2.7×10^{13} @ 1 100 nm	[42]
PTB7-Th:STIC-4F	1 060	-0.1	0.26 @ 940 nm	6.8×10^{11} @ 940 nm(shot)	[43]
PTB7-Th:TPIC-4F	1 200	-0.1	0.06 @ 1 060 nm	5.9×10^{11} @ 1 060 nm(shot)	[43]
PTB7-Th:COi8DFIC:PC71BM	1 000	0	0.35 @ 670 nm	1.0×10^{12} @ 670 nm	[44]
PTB7-Th:IEICO-4F	1 000	-0.1	0.54 @ 930 nm	5.1×10^{13} @ 930 nm(shot)	[44]
DPP-DTT:SWIR dye	1 600	-0.1	0.01 @ 1 340 nm	3.0×10^9 @ 1 340 nm(shot)	[45]
PM6:O4TFIC	1 020	0	0.50 @ 890 nm	9.0×10^{11} @ 915 nm	[46]
PM6:PDTTIC-4F	1 030	0	0.48 @ 920 nm	2.4×10^{13} @ 920 nm(shot)	[47]
PM6:PDTTYM	1 020	0	0.48 @ 900 nm	1.3×10^{13} @ 900 nm(shot)	[48]
PBDB-T:FM2	1 010	0	0.34 @ 880 nm	4.6×10^{13} @ 880 nm(shot)	[49]
PBDB-T:BPPT-4Cl	1 040	0	0.34 @ 870 nm	2.1×10^{13} @ 870 nm	[49]
PTB7-Th:NTQ	1 120	-0.1	0.25 @ 940 nm	3.7×10^{12} @ 1 000 nm(shot)	[50]
PTB7-Th:TTD(DTC-2FIC)2	1 300	-0.5	0.07 @ 1 200 nm	1.0×10^{11} @ 1 200 nm	[51]
PBDB-TT:TBzIC	1 280	0	0.23 @ 1 100 nm	1.0×10^{13} @ 1 100 nm(shot)	[4]
PTB7-Th:BDP4Cl	1 240	0	0.17 @ 1 100 nm	3.8×10^{12} @ 1 100 nm	[52]
PTB7-Th:L2	1 200	0	0.08 @ 1 020 nm	2.9×10^{12} @ 1 020 nm	[53]
PBDB-T:OTB4	1 300	0	0.04 @ 1 180 nm	2.9×10^{11} @ 1 180 nm	[54]
PTB7-Th:FB-C6	1 150	-0.1	0.29 @ 970 nm	4.9×10^{11} @ 970 nm	[55]
PTB7-Th:ATT-X-Fin	1 230	0	0.53 @ 1 110 nm	1.7×10^{13} @ 1 110 nm	[56]

4 有机短波红外光探测器的应用

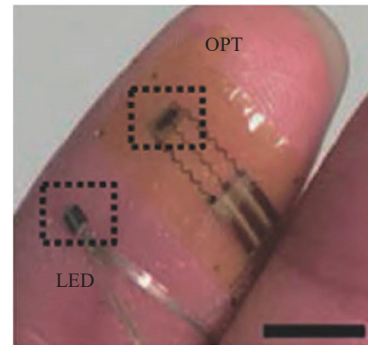
4.1 生物监测

光电容积脉搏波 (PPG) 是一种非侵入式的生物实时监测技术, 该方法通过检测血管中血液的体积变化来检测生物信息。PPG 技术使用特定波长的光 (通常是绿光、红光或近红外光) 照射人体组织, 通过探测器接收透射或反射回来的光并将其转换为电信号, 所得波形能够反映人体心血管系统的实时信息, 因此在人体血压、呼吸频率、血氧浓度等健康指标的实时监控方面具有广阔的应用前景。得益于穿透能力强、衰减程度弱等特性, 近红外波段光在距离皮肤更深的动脉检测方面更具优势, 因此柔性近红外有机光探测器在可穿戴 PPG 监测设备上获得了广泛关注。

文献 [37] 制备了基于 PTB7-Th:CO1-4Cl 本体异质结的二极管型有机近红外光探测器, 并将该探测器用于 PPG 检测, 表现出很好的实时心率监测功能。此外, 文献 [29] 基于以 TQT:IEICO-4F 作为活性层的近红外光探测器实现了无须后端信号放大和滤波电路的实时心脏舒张/收缩信号探测 (图 2a~图 2b)。文献 [57] 将高响应度的 OPT 和高性能无机 LED 结合实现了柔性可穿戴 PPG 传感器 (图 2c~图 2d), 成功地验证了贴合皮肤的柔性生理信号检测的潜在应用。



c. 柔性有机光电晶体管



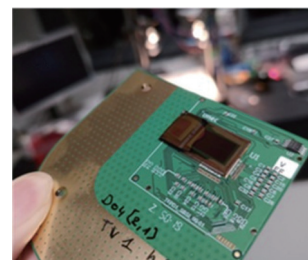
d. PPG 探测器实物

图2 有机近红外光探测器用于生物监测

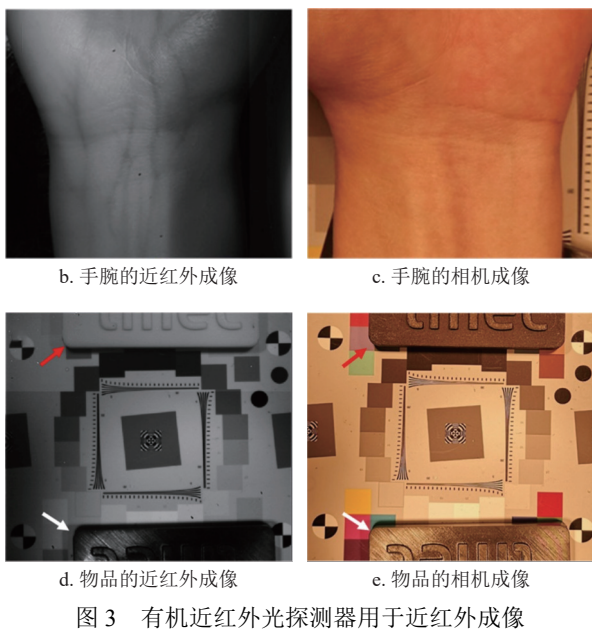
4.2 近红外成像

近红外成像技术在环境监测、生物医疗等领域具有广阔的应用前景, 随着研究人员对低成本近红外有机光探测器的投入, 使这一应用的普及成为可能。

文献 [58] 基于刮涂工艺制备了 P3HT:O-IDTBR 活性层的二极管型近红外有机光探测器, 该探测器在 -5 V 的偏压下, 在 755 nm 处具有高达 69% 的 EQE 值和 $0.42\text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ 的响应度。通过在无定形硅有源矩阵背板上集成, 该探测器在可见-近红外波段实现了具有高响应度、高响应速度和低串扰特性的成像验证。文献 [59] 使用 P3:PC61BM 体系制备了在 $500\sim 1300\text{ nm}$ 范围内具有连续响应的二极管型单元器件, 基于压缩感知算法, 该器件还在响应范围内实现了单像素成像。文献 [60] 在硅基读出电路上制备了 PTB7-Th:IEICO-4F 体系的二极管型近红外有机光探测器 (图 3a), 该探测器在近红外波段具有优异的响应特性, 能够实现光照环境下的血管成像及近红外波段的反射光成像 (图 3b~图 3e)。



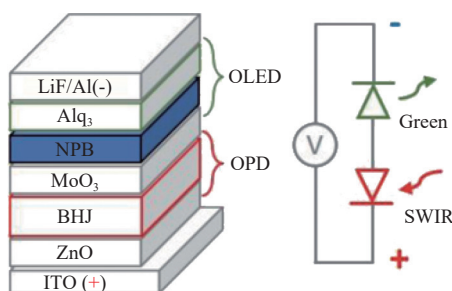
a. 集成电路上制备的近红外光探测器



4.3 上转换成像

SWIR 成像技术的发展受限于复杂和造价昂贵的读取电路集成。如果能在器件中将探测层吸收的光子经过上转换成为高能光子在发光层发出可见光, 就可以在同一器件中实现光敏和显示功能。

文献 [61] 使用聚合物给受体混合物做活性层, NPB 和 Alq₃ 分别作为电子阻挡层和发光层, 构筑了 SWIR 上转换成像器件, 如图 4a 所示。NPB 层的引入限制了电子向活性层的注入因而显著降低了暗电流, 提升器件的 EQE 值, SWIR 光子-可见光子的上转换效率也提升了一个数量级。他们将这一近红外上转换器件用于血管成像, 因为血流吸收近红外光, 因而相比于背底血管的显色相对更暗, 如图 4b 所示。该器件也可以用于环境监测, 如在有烟雾的条件下可见光会被强烈散射, 但此时近红外上转换成像器件可以用于字母指示如“UCSD” (图 4c)。



a. 探测器结构及其平衡电路模型

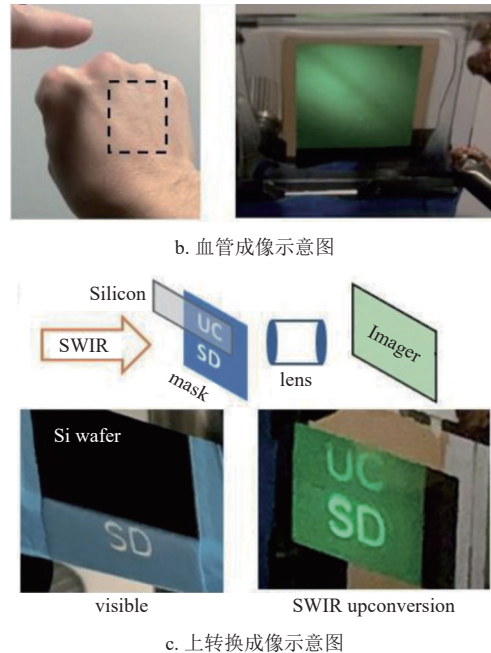


图 4 有机近红外光电探测器用于上转换成像

4.4 人工突触

近红外光探测器可通过对介电层及界面的调控实现对响应特性的调节, 基于这一特性, 其在人工突触、信息加密存储等方面具有可观的应用前景。

文献 [62] 设计了一种以碲吩共聚物和 BBT2T 4, 8-di(thiophen-2-yl)-112, 312-benzo [1, 2-c: 4, 5-c0] bis ([1,2,5] thiadiazole) 作为活性层的晶体管型有机光探测器, 该器件在近红外波段能够实现人工突触的功能模拟。通过使用柔性的 PET (Polyethylene terephthalate) 作为器件衬底, 由于 PET 强的局域电场及 PBTT 的高介电常数, 近红外光产生的激子无须外加电场即可自发解离和传输, 并产生响应电流。基于这种柔性基底, 该器件在 915 nm ($100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 1 Hz) 下表现出响应电流随着照射次数增大, 在去掉光照后则缓慢下降的记忆特性 (图 5a)。除此之外, 该光电晶体管阵列体现出加密功能 (图 5b)。

4.5 人工视网膜

作为一种精密的光探测器, 人眼视网膜是通过接收和分辨各波段的光子来实现对立体影像的构建。随着夜视成像系统、医学成像及视网膜修复等方面应用的普及, 如何实现一种模拟人眼视网膜的、探测波段能够拓展至近红外的光探测器得到了研究人员的广泛关注。

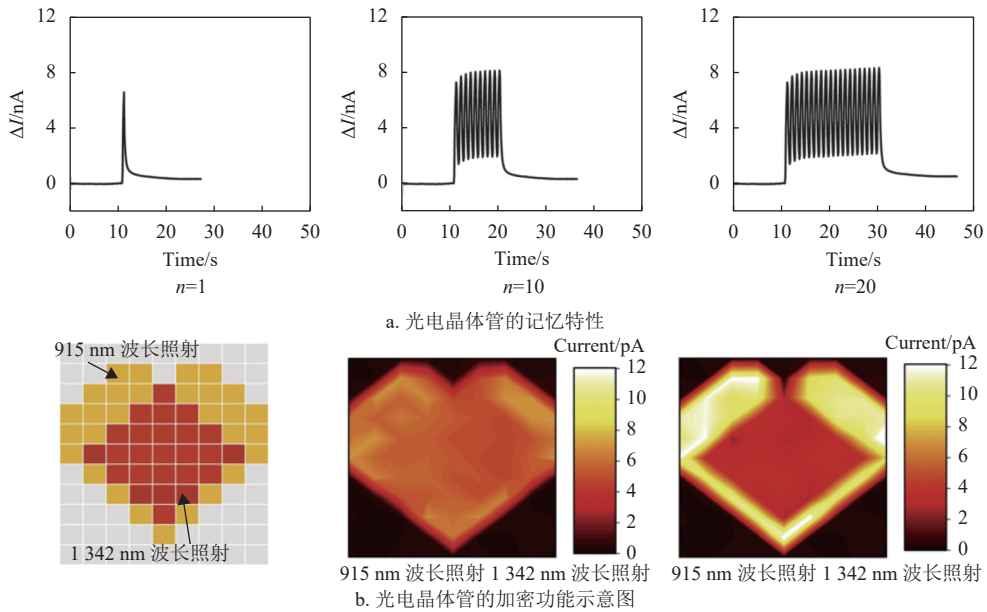


图 5 有机近红外光探测器用于人工突触

为了减小可见光信号的干扰, 目前大部分近红外有机光探测器需要外加滤光元件。文献 [63] 提出的将光探测器和浮栅结构结合的近红外有机光探测器解决了这一问题。如图 6a 和图 6b 所示, 在调控 ROT300/VOPc 异质结中 ROT300 的厚度之后, 相同辐照度下, 该探测器在近红外波段实现了明显高于绿光波段的响应。基于这种特性, 将该探测器作为分压传感器与负载电阻串联, 当晶体管外加足够大的栅压时, 会在近红外光下“写入”电信号。当将浮栅的双极性活性层换成单极性活性层后, 绿光不能使晶体管产生响应, 而在近红外光下的响应则变化不大。基于这种结构, 制备了像素阵列, 并将其贴附于玩偶眼球上 (图 6c), 该阵列在近红外波段具有良好的选择性响应特性, 能够分辨空间位置及光强, 很好地模拟了人眼视网膜成像 (图 6d 和图 6e)。这一概念的提出证明了具有柔性特性的有机近红外选择性光探测器在人眼视网膜模拟方面的应用前景。

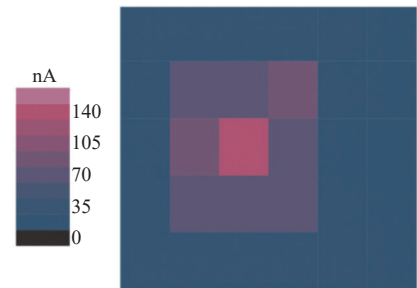
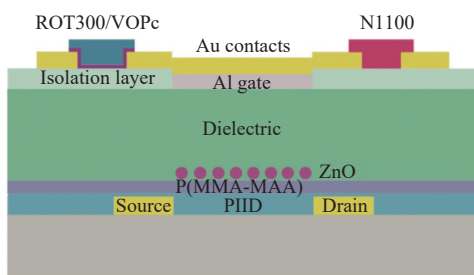
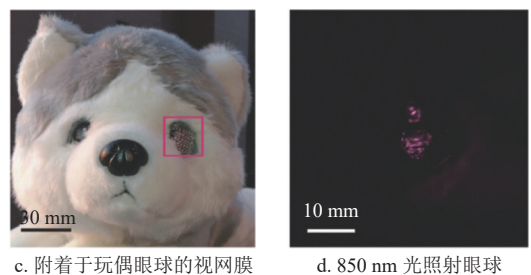
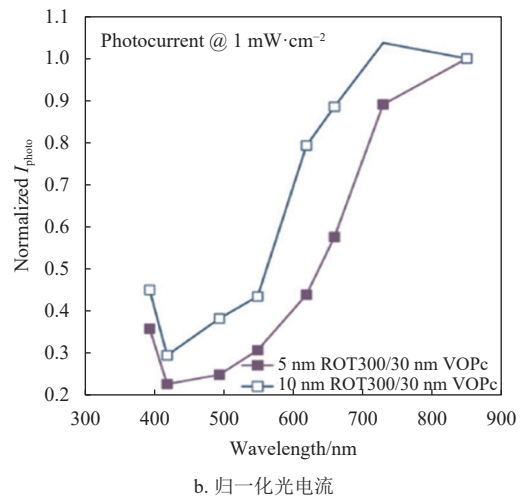
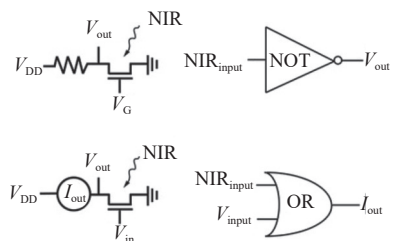


图 6 有机近红外光探测器用于人工视网膜

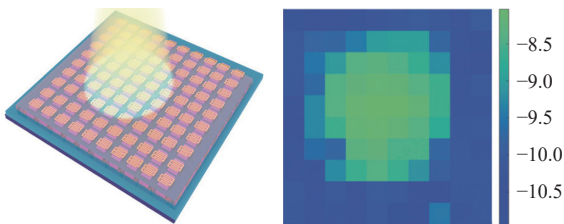
4.6 光电逻辑电路

近年来,近红外光探测器在光电逻辑电路中的应用也得到了研究人员的关注。

文献 [64] 基于 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PTPBT-ET}$ 异质结制备了一种响应时间低至 5 ms 的型光电晶体管。利用该器件的快速响应特性,实现了非门及或门光电逻辑电路功能,如图 7a 所示。其中非门由异质结晶体管和一个 $2\text{ M}\Omega$ 的电阻组成,当使用近红外光照射时,光电晶体管导通,此时其阻抗远低于 $2\text{ M}\Omega$,在其上几乎不产生压降,电路输出一个低电平,这种情况下电路的功能相当于一个逻辑非门。或门电路则只包含单独的光电晶体管,通过调控电信号或光信号,只要有电流输入,该电路就可以输出高电平,从而实现逻辑或门的功能。这种在逻辑门上的应用使近红外光探测器在集成电路和传感阵列上具有可观的应用前景。基于该单元器件,该组成员在 $2\times 2\text{ cm}^2$ 的硅片上制备了 10×10 的阵列,该阵列的迁移率和光响应特性证明其同时能够满足空间光成像方面的应用需求,如图 7b 和 7c 所示。



a. 基于近红外光电晶体管的逻辑电路: 非门/或门



b. 探测器阵列示意图

c. 空间光分布成像示意图

图 7 有机近红外光探测器用于逻辑电路

4.7 光谱分析测试

光谱分析测试是一种用于确定被测样品成分的测试方法,特别在食品、药物等物品的质量检测中具有广泛的应用。

由于生物组织中的主要组成部分如水、脂质、乙醇等物质在近红外区具有不同的吸收光谱特性,因此常在这一波段进行生物组织的光谱分析,低成本的近红外 OPD 在这一领域有很大的优势。

基于以上特性,文献 [65] 制备了 CPDT-TQ:

PC71BM 体系的二极管型近红外有机光探测器,该器件用于在 $1\ 200\sim 1\ 400\text{ nm}$ 波段对去离子水、水-乙醇混合物、乙醇的光谱分析检测,成功计算出各比例水-乙醇混合物中的乙醇含量。之后,他们又基于添加剂优化的单元器件制备了 4×4 的阵列,该阵列使用一个有机探测器和一个开关型硅基二极管相连作为有源像素,很好地避免了不同像元之间的信号串扰。基于该阵列,文献 [23] 检测了厚牛肉片在 $1\ 152\text{ nm}$ 和 $1\ 200\text{ nm}$ 处的透射光谱,实现了对脂肪和肌肉的比例分析,并实现了生物组织成像。

5 结束语

有机光电材料的创新有力推动了 SWIR 光探测性能的提升,也是有机光探测技术不断向更大波长 SWIR 光谱区域发展的核心因素。通过对有机 SWIR 材料发展的系统总结,可以看出小分子受体 SWIR 材料展现出比聚合物 SWIR 材料更高的比探测率。虽然 SWIR 聚合物材料发展更早,但无论是与富勒烯衍生物还是小分子受体配对形成异质结,反向偏置下较高的暗电流严重阻碍了比探测率的提升。在小于 1 eV 的低有效带隙下,降低漏电流或阻断注入电流的常见策略作用将十分有限,因为亚带隙陷阱或中隙陷阱辅助的载流子热产生被确定为低带隙 OPD 中暗电流的主要来源^[66-67]。聚合物本征的多分散性、结构缺陷、杂质的存在,以及相对较低的结晶性会导致更多的集聚无序和随机能态。最近对聚合物给体/小分子受体本体异质结 OPD 隙间陷阱态的研究表明,它们在聚合物中的含量要丰富得多^[68]。发展较晚的 SWIR 小分子受体材料因其单分散、高纯度、相对较高的结晶度而显示出较低的陷阱密度。从这个角度来看,全小分子 SWIR 有机光探测可能成为性能突破的方向。

目前,有机 SWIR 的灵敏探测范围已经拓展至 $1.3\ \mu\text{m}$,然而波长的进一步拓展仍然面临较大的挑战,这主要由于带隙降低带来的几个限制: 1) “能隙定律”决定了带隙越窄非辐射产生和复合过程越显著,激子解离效率降低,而暗电流会增加。2) 有效带隙的降低会带来注入能垒降低,电极的电荷注入量增加,暗电流更难抑制。3) 随着有效带隙的减小,带尾态和深能级陷阱介导的载流子热产生和复合变得更容易,也会降低光响应和提高暗电流。从材料设计的角度来讲,需要对分子的振动进行抑制来对抗“能隙定律”决定的非辐射复

合增加, 提高介电常数以促进电荷解离并抑制电荷复合, 提高结晶度以降低各种陷阱态的密度。

虽然有机 SWIR 光探测的性能和 InGaAs、量子点等技术仍然有较大的差距, 但随着深层机理的研究与材料结构的不断创新, 有机 SWIR 光探测技术十分有望实现在 2.0 μm 波长的灵敏探测, 并最终走向应用。

参考文献

- [1] ZHANG Y G, GU Y, SHAO X M, et al. Short-wave infrared InGaAs photodetectors and focal plane arrays[J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(12): 128102.
- [2] SONG Y, YU G, XIE B M, et al. Visible-to-near-infrared organic photodiodes with performance comparable to commercial silicon-based detectors[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 117(9): 093302.
- [3] WANG W, MIAO X D, CAI G L, et al. Enhancing transition dipole moments of heterocyclic semiconductors via rational nitrogen-substitution for sensitive near infrared detection[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(28): 2201600.
- [4] YIN B Y, ZHOU X, LI Y Y, et al. Sensitive organic photodetectors with spectral response up to 1.3 μm using a quinoidal molecular semiconductor[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(19): 2310811.
- [5] LI Q Y, GUO Y L, LIU Y Q. Exploration of near-infrared organic photodetectors[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(17): 6359-6379.
- [6] GUO F W, YANG B, YUAN Y B, et al. A nanocomposite ultraviolet photodetector based on interfacial trap-controlled charge injection[J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(12): 798-802.
- [7] ZHU M, LV S C, WANG Q H, et al. Enhanced near-infrared photoresponse of organic phototransistors based on single-component donor-acceptor conjugated polymer nanowires[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(14): 7738-7748.
- [8] DU L L, LUO X, ZHAO F Y, et al. Toward facile broadband high photoresponse of fullerene based phototransistor from the ultraviolet to the near-infrared region[J]. *Carbon*, 2016, 96: 685-694.
- [9] MIAO J L, ZHANG F J. Recent progress on photomultiplication type organic photodetectors[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2019, 13(2): 1800204.
- [10] LIU J S, WANG Y X, WEN H, et al. Organic photodetectors: Materials, structures, and challenges[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(7): 2000139.
- [11] SIMONE G, DYSON M J, WEIJTENS C H L, et al. On the origin of dark current in organic photodiodes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(1): 1901568.
- [12] SIMONE G, DYSON M J, MESKERS S C J, et al. Organic photodetectors and their application in large area and flexible image sensors: The role of dark current[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(20): 1904205.
- [13] JANSEN-VAN VUUREN R D, ARMIN A, PANDEY A K, et al. Organic photodiodes: The future of full color detection and image sensing[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(24): 4766-4802.
- [14] YOUNG M, SUDDARD-BANGSUND J, PATRICK T J, et al. Organic heptamethine salts for photovoltaics and detectors with near-infrared photoresponse up to 1600 nm[J]. *Advanced Optical Materials*, 2016, 4(7): 1028-1033.
- [15] SIEGMUND B, MISCHOK A, BENDUHN J, et al. Organic narrowband near-infrared photodetectors based on intermolecular charge-transfer absorption[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15421.
- [16] LIU C C, SHAO L, CHEN S H, et al. Recent progress in π -conjugated polymers for organic photovoltaics: Solar cells and photodetectors[J]. *Progress in Polymer Science*, 2023, 143: 101711.
- [17] YAO Y, LIANG Y Y, SHROTRIYA V, et al. Plastic near-infrared photodetectors utilizing low band gap polymer[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(22): 3979-3983.
- [18] GONG X, TONG M H, XIA Y J, et al. High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1450 nm[J]. *Science*, 2009, 325(5948): 1665-1667.
- [19] GONG X, TONG M H, PARK S H, et al. Semiconducting polymer photodetectors with electron and hole blocking layers: High detectivity in the near-infrared[J]. *Sensors*, 2010, 10(7): 6488-6496.
- [20] HU X W, DONG Y, HUANG F, et al. Solution-processed high-detectivity near-infrared polymer photodetectors fabricated by a novel low-bandgap semiconducting polymer[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(13): 6537-6543.
- [21] QI J, ZHOU X K, YANG D Z, et al. Optimization of solubility, film morphology and photodetector performance by molecular side-chain engineering of low-bandgap thienothiadiazole-based polymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(48): 7605-7612.
- [22] HAN J F, QI J, ZHENG X P, et al. Low-bandgap donor-acceptor polymers for photodetectors with photoresponsivity from 300 nm to 1600 nm[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 159-165.
- [23] WU Z H, ZHAI Y C, YAO W C, et al. The role of dielectric screening in organic shortwave infrared photodiodes for spectroscopic image sensing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(50): 1805738.
- [24] HAN J F, YANG D Z, MA D G, et al. Low-bandgap polymers for High-performance photodiodes with maximal EQE near 1200 nm and broad spectral response from 300 to 1700 nm[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6(15): 1800038.
- [25] ZHENG L Y, ZHU T, XU W Z, et al. Solution-processed broadband polymer photodetectors with a spectral response of up to 2.5 μm by a low bandgap donor-acceptor conjugated copolymer[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(14): 3634-3641.
- [26] VERSTRAETEN F, GIELEN S, VERSTAPPEN P, et al. Near-infrared organic photodetectors based on bay-annulated indigo showing broadband absorption and high detectivities up to 1.1 μm [J]. *Journal of Materials*

- Chemistry C*, 2018, 6(43): 11645-11650.
- [27] VERSTRAETEN F, GIELEN S, VERSTAPPEN P, et al. Efficient and readily tuneable near-infrared photodetection up to 1500 nm enabled by thiadiazoloquinoxaline-based push-pull type conjugated polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(29): 10098-10103.
- [28] PARK I, KIM C, KIM R, et al. High performance shortwave infrared organic photodetectors adopting thiadiazole quinoxaline-based copolymers[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(19): 2200747.
- [29] JACOUTOT P, SCACCABAROZZI A D, ZHANG T Y, et al. Infrared organic photodetectors employing ultralow bandgap polymer and non-fullerene acceptors for biometric monitoring[J]. *Small*, 2022, 18(15): e2200580.
- [30] JACOUTOT P, SCACCABAROZZI A D, NODARI D, et al. Enhanced sub-1 eV detection in organic photodetectors through tuning polymer energetics and microstructure[J]. *Science Advances*, 2023, 9(23): eadh2694.
- [31] ZHONG Z M, PENG F, YING L, et al. Infrared photodetectors and image arrays made with organic semiconductors[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2023, 41(10): 1629-1637.
- [32] BILLS T, LIU C T, LIM J, et al. A general strategy for enhancing sensitivity and suppressing noise in infrared organic photodetectors using non-conjugated polymer additives[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(24): 2314210.
- [33] ZIMMERMAN J D, DIEV V V, HANSON K, et al. Porphyrin-tape/C60 organic photodetectors with 6.5% external quantum efficiency in the near infrared[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(25): 2780-2783.
- [34] SU Z S, HOU F H, WANG X, et al. High-performance organic small-molecule panchromatic photodetectors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(4): 2529-2534.
- [35] ZHENG Y H, MIAO M S, DANTELLE G, et al. A solid-state effect responsible for an organic quintet state at room temperature and ambient pressure[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(10): 1718-1723.
- [36] LEE J, KO S J, LEE H, et al. Side-chain engineering of nonfullerene acceptors for near-infrared organic photodetectors and photovoltaics[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(6): 1401-1409.
- [37] HUANG J F, LEE J, VOLLBRECHT J, et al. A high-performance solution-processed organic photodetector for near-infrared sensing[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(1): e1906027.
- [38] ZHONG Z M, PENG F, YING L, et al. Ternary organic photodiodes with spectral response from 300 to 1200 nm for spectrometer application[J]. *Science China Materials*, 2021, 64(10): 2430-2438.
- [39] SHAO L, HONG L, CAO Y H, et al. Spiro-conjugation in narrow-bandgap nonfullerene acceptors enables broader spectral response and higher detectivity for near-infrared organic photodetectors[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(13): 2202823.
- [40] ZHANG T, AN C B, XU Y, et al. A medium-bandgap nonfullerene acceptor enabling organic photovoltaic cells with 30% efficiency under indoor artificial light[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(43): e2207009.
- [41] LEE U H, PARK B, RHEE S, et al. Achieving highly sensitive near-infrared organic photodetectors using asymmetric non-fullerene acceptor[J]. *Advanced Optical Materials*, 2023, 11(17): 2300312.
- [42] SHAO L, YANG J, HUANG Y J, et al. Molecular order control of nonfullerene acceptors enables ultralow dark current and high responsivity in short-wavelength infrared organic photodetectors[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(11): 5775-5787.
- [43] SHAO L, HUANG Y J, HONG L, et al. Optimizing the π -bridge of non-fullerene acceptors to suppress dark current in NIR organic photodetectors[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2024, 40(4): 712-721.
- [44] 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.
- [45] LI N, LAN Z J, LAU Y S, et al. SWIR photodetection and visualization realized by incorporating an organic SWIR sensitive bulk heterojunction[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(14): 2000444.
- [46] BABICS M, BRISTOW H, ZHANG W M, et al. Non-fullerene-based organic photodetectors for infrared communication[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(7): 2375-2380.
- [47] CHEN Y J, ZHENG Y Q, JIANG Y Y, et al. Carbon-Bridged 1, 2-Bis(2-thienyl)ethylene: An extremely electron rich dithiophene building block enabling electron acceptors with absorption above 1000 nm for highly sensitive nir photodetectors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(11): 4281-4289.
- [48] ZHENG Y Q, CHEN Y J, CAO Y H, et al. Design of all-fused-ring nonfullerene acceptor for highly sensitive self-powered near-infrared organic photodetectors[J]. *ACS Materials Letters*, 2022, 4(5): 882-890.
- [49] ZHANG Y Z, YU Y J, LIU X Y, et al. An n-type all-fused-ring molecule with photoresponse to 1000 nm for highly sensitive near-infrared photodetector[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(20): e2211714.
- [50] DENG S N, ZHANG L J, ZHENG J B, et al. A simple fused-ring acceptor toward high-sensitivity binary near-infrared photodetector[J]. *Advanced Optical Materials*, 2022, 10(12): 2200371.
- [51] ZHANG H W, MAO R, YUAN L, et al. Near-infrared organic photodetectors with spectral response over 1200 nm adopting a thieno[3, 4- c]thiadiazole-based acceptor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(7): 9088-9097.
- [52] YANG M Q, YIN B Y, HU G J, et al. Sensitive short-wavelength infrared photodetection with a quinoidal ultralow band-gap n-type organic semiconductor[J]. *Chem*, 2024, 10(5): 1425-1444.
- [53] LI T F, HU G J, TAO L T, et al. Sensitive photodetection below silicon bandgap using quinoid-capped organic

- semiconductors[J]. *Science Advances*, 2023, 9(13): eadf6152.
- [54] XU J, ZHANG Y Z, LIU J, et al. NIR-II absorbing monodispersed oligomers based on N-B←N unit[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2023, 62(42): e202310838.
- [55] WANG Y H, WANG J H, MIAO J H, et al. Using BODIPY unit to design molecular acceptors with absorption wavelength of >1000nm for organic photodetectors[J]. *CCS Chemistry*, 2024, 0(0): 1-10.
- [56] CHEN Y J, ZHENG Y Q, WANG J, et al. Ultranarrow-bandgap small-molecule acceptor enables sensitive SWIR detection and dynamic upconversion imaging[J]. *Science Advances*, 2024, 10(23): eadm9631.
- [57] XU H H, LIU J, ZHANG J, et al. Flexible organic/inorganic hybrid near-infrared photoplethysmogram sensor for cardiovascular monitoring[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1700975.
- [58] GASPARINI N, GREGORI A, SALVADOR M, et al. Visible and near-infrared imaging with nonfullerene-based photodetectors[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(7): 1800104.
- [59] YAO W C, WU Z H, HUANG E, et al. Organic bulk heterojunction infrared photodiodes for imaging out to 1300 nm[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2019, 1(5): 660-666.
- [60] YANG W T, QU W M, GEORGITZIKIS E, et al. Mitigating dark current for high-performance near-infrared organic photodiodes via charge blocking and defect passivation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(14): 16766-16774.
- [61] LI N, EEDUGURALA N, LEEM D S, et al. Organic upconversion imager with dual electronic and optical readouts for shortwave infrared light detection[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(16): 2100565.
- [62] CHEN H, LV L, WEI Y A, et al. Self-powered flexible artificial synapse for near-infrared light detection[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(7): 100507.
- [63] WANG H L, LIU H T, ZHAO Q, et al. A retina-like dual band organic photosensor array for filter-free near-infrared-to-memory operations[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(32): 1701772.
- [64] LI D W, DU J Q, TANG Y J, et al. Flexible and air-stable near-infrared sensors based on solution-processed inorganic-organic hybrid phototransistors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(47): 2105887.
- [65] WU Z H, YAO W C, LONDON A E, et al. Elucidating the detectivity limits in shortwave infrared organic photodiodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(18): 1800391.
- [66] KUBLITSKI J, HOFACKER A, BOROUJENI B K, et al. Reverse dark current in organic photodetectors and the major role of traps as source of noise[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 551.
- [67] SANDBERG O J, KAISER C, ZEISKE S, et al. Mid-gap trap state-mediated dark current in organic photodiodes[J]. *Nature Photonics*, 2023, 17(4): 368-374.
- [68] MA X, OLLEARO R, VAN GORKOM B T, et al. Origin and energy of intra-gap states in sensitive near-infrared organic photodiodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(50): 2304863.

编辑 税红