

〈综述与评论〉

二极管型近红外聚合物光电探测器研究进展

肖建花, 蒋亚东, 王 洋, 黎威志, 太惠玲
(电子科技大学, 四川 成都 610054)

摘要: 近红外聚合物光电探测器的光电特性灵活可调、与柔性基板兼容性好、制备工艺简单且成本低, 在航空、军事、工业、医疗等领域具有较大应用前景。近红外聚合物光电探测器的结构类型包括光电导体、光电二极管及光电晶体管, 其中光电二极管的研究最为广泛。本文对近红外聚合物光电二极管 (near-infrared polymer photodiodes, NIR PPD) 的研究进展进行综述: 首先, 介绍了 NIR PPD 的光电转换原理; 其次, 分别从新材料合成和器件结构设计角度, 详细讨论了在改善 NIR PPD 性能方面取得的重要进展; 最后, 总结全文并提出当前 NIR PPD 研究存在的挑战及其发展前景。

关键词: 近红外光电探测器; 光电二极管; 聚合物; 窄带隙材料

中图分类号: TN362 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2020)10-0917-10

Review of Near-Infrared Polymer Photodiodes

XIAO Jianhua, JIANG Yadong, WANG Yang, LI Weizhi, TAI Huiling
(University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Near-infrared (NIR) polymer photodetectors possess flexible and adjustable photoelectric characteristics, have good compatibility with flexible substrates, require a simple preparation process, and are inexpensive. They also have significant application prospects in aviation, military, industrial, and medical fields. NIR polymer photodetector structures include photoconductors, photodiodes, and phototransistors. This study reviews the research progress of NIR polymer photodiodes (NIR PPDs). First, the photoelectric conversion principle of NIR PPDs is introduced. Second, important advances made by researchers in improving the performance of NIR PPDs from the perspectives of new material development and device structure design are discussed. Finally, a summary is presented along with possible challenges and prospects of current research on NIR PPDs.

Key words: near-infrared photodetector, photodiode, polymer, low band gap materials

0 引言

光电探测器能将光信号转化为电信号, 具有广泛用途。无机半导体或其化合物的载流子迁移率高, 激子结合能小、稳定性高, 被广泛应用于商用光电探测器。但无机光电探测器的制造工艺复杂、成本高昂、机械灵活性较差, 在大面积、柔性、低成本器件上具有局限性。有机光电探测器具有高耐用性、高柔性和低成本的特点, 可弥补无机光电探测器的不足^[1]。有

机光电材料吸收系数比硅高2~3个数量级, 仅100 nm薄层就足以吸收入射光的60%^[2], 且可以通过改变有机材料的化学结构来调节其电、光学性能, 实现无机材料无法实现的光检测, 因此受到研究者的青睐。

有机材料包括有机小分子和高分子聚合物, 其中小分子和聚合物光电探测器都已进入快速发展时期^[3-15]。聚合物比有机小分子光吸收系数大, 且可以使用简单低成本的3D掩模和3D有机层转移印刷^[8]、全数字印刷^[16]、气溶胶喷射印刷^[17]、旋涂^[18]、喷墨印

收稿日期: 2020-01-06; 修订日期: 2020-02-29.

作者简介: 肖建花(1994-), 女, 博士研究生, 研究方向为有机光电探测。E-mail: 1127237705@qq.com.

通信作者: 蒋亚东(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事室温光电探测与传感集成器件方面的研究。E-mail: jiangyd@uestc.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年基金(61822106)

刷^[19-20]、丝网印刷^[21]或喷涂-涂层^[22]等工艺成膜。聚合物材料还可以通过侧链分子工程来改善其溶解度、分子堆积和膜形态,提高器件性能^[23]。聚合物光电探测器包括光电导体、光电二极管和光电晶体管类型。二极管结构不仅制备工艺、器件结构和工作原理简单,易于阵列化,且通过设计器件结构可实现光电倍增效应(photomultiplication, PM),因此对聚合物光电二极管(polymer photodiodes, PPD)的研究较为广泛。近红外(near-infrared, NIR)(760~3000 nm)有机光电探测器,在可穿戴电子设备^[24-26]、生物医疗^[27-28]、人工视觉^[29-30]、光通信网络^[4]、夜视^[31]等领域应用非常广泛。

NIR PPD 在新材料合成和器件结构设计方面已经获得了长足的发展。本文详细介绍了 NIR PPD 的工作原理,从材料合成和器件结构设计角度介绍了其经典的研究工作,最后提出了 NIR PPD 发展所面临的挑战并展望其发展前景。如有对有机近红外光电晶体管感兴趣的读者可参考其他相关文献^[32-35]。

1 NIR PPD 工作原理

有机光电探测器和无机光电探测器均基于内光电效应工作,但有机材料和无机材料光学性质不同,所以两者的光电转换原理存在差异。

1.1 有机材料光电转换机理

有机光电材料的介电常数小,其吸收光子后不能像无机材料直接产生自由电子和空穴,而是产生具有 0.1~2.0 eV 库仑结合能的束缚电子空穴对即中性激子^[36]。激子有效分离是有机光电探测器实现高性能探测的关键^[37],因此可通过引入给体(Donor, D)-受体(Acceptor, A)促进激子分离,从而提高器件性能。类比于无机半导体的导带和价带概念,聚合物材料具有最低未占据轨道(the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)和最高占据轨道(the highest occupied molecular orbital, HOMO)(图 1(a))。给体与受体形成异质结, D-A 之间电子亲和势和电离势差异提供驱动力,促进激子电荷分离(图 1(b)描述了 PPD 工作原理,详情见 1.3)。

PPD 光敏层结构包括平面异质结(planar heterojunction, PHJ)和体异质结(bulk heterojunction, BHJ)(图 2)。激子的分离发生在 D-A 界面,在 PHJ 器件中,光电流会受到聚合物中激子扩散长度的限制,所以 PHJ 的厚度需要在激子产生和光吸收之间折中^[38-39],而 BHJ 的引入将会缓解上述矛盾。BHJ 是供体和受体混合形成具有纳米级相分离的连续互穿网络,有利于促进电荷的传输,且其中较大的 D-A 接触面积减少了激子的扩散长度^[40]。1994 年首次报道的 BHJ 型 PPD^[41],证明了 BHJ 型 PPD 可以在不损坏光敏层光吸收的情况下有效获取激子,因此 BHJ 型器件研究较多。

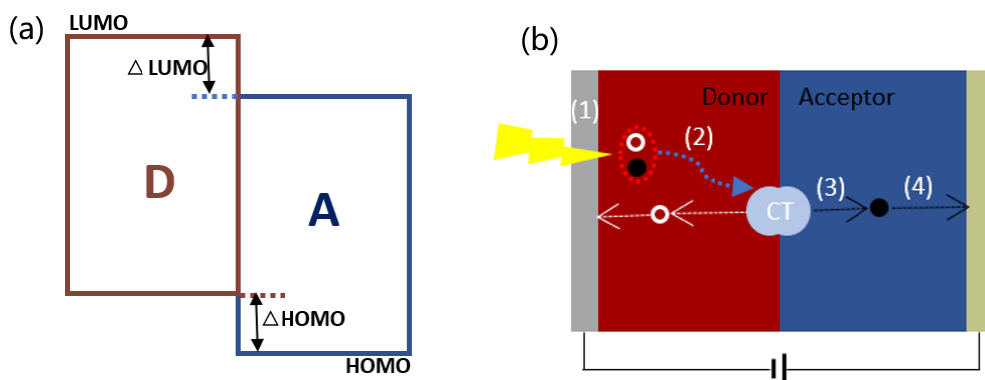


图 1 PPD 工作原理: (a) D-A 的 LUMO-HOMO 示意图; (b) PPD 的工作原理图

Fig.1 Working principle of PPD: (a) Schematic diagram of the LUMO-HOMO of D/A; (b) Schematic diagram of PPD

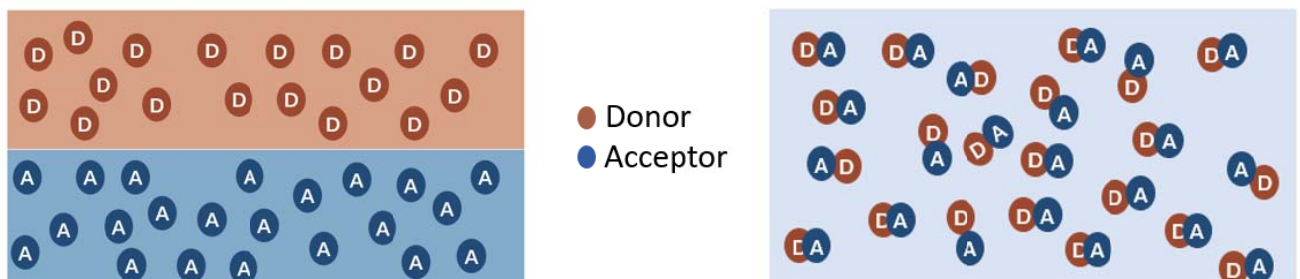


图 2 PHJ (左) 和 BHJ 示意图 (右) Fig. 2 Structural diagram of PHJ(left) and BHJ(right)

1.2 PPD 基本结构

典型 PPD 是光敏层夹在两个非对称电极之间形成三明治结构, 其中至少有一个电极透明。为促进电荷的传输和收集, 通常在电极和光敏层之间插入载流子传输层(carrier transport layer, CTL), 即电子传输层(electro-transport layer, ETL)和空穴传输层(hole-transport layer, HTL)(图 3(a))。CTL 不仅可以促进电荷的传输和收集, 而且可以作为载流子阻挡层(carrier blocking layer, CBL)减小暗电流密度(J_d)^[42-43], 图 3(b)是 CBL 的工作原理。

1.3 PPD 工作原理

PPD 工作原理包括如下 4 个过程(图 1(b)): ①激子产生: 供体受到光激发, 低能态电子被激发到供体的 LUMO 上, 空穴驻留在供体的 HOMO 上形成光生激子; ②激子扩散: 激子到达 D-A 界面衰减为电荷转移(charge transfer, CT)状态^[44], 即电子跃迁到受体的 LUMO 空穴驻留在供体的 HOMO; ③激子分离: 具有较弱库仑束缚力的 CT 状态电子空穴对在 D-A 界面分离成自由电子和空穴; ④激子传输与收集: 电子和空穴分别通过受体和供体在聚合物中传输至相应的电极。一般认为给体是系统中主要的光吸收体, 激子分离需要 D-A 之间的 LUMO 偏移(图 1(a))在 0.3~0.4 eV 之间, 少数受体材料为主光吸收体的系统中, HOMO 偏移量也需要类似的要求^[4]。

2 NIR 窄带聚合物光电活性材料

直接利用窄带隙聚合物制备 NIRPPD, 2007 年 Yao 等人^[45]首次报道了具有新型酯基修饰的窄带隙聚合物 PTT, 与富勒烯^[46]衍生物 PC₆₁BM 混合作为 NIR PPD 的光敏层。2009 年 Gong 等人^[47]将窄带隙聚合物 poly(5,7-bis(4-decanyl-2-thienyl)-thieno(3,4-b) dia-thiazolethiophene-2,5) (PDDTT) 与 PC₆₀BM 混合制备了高性能

BHJ 型 PPD, PPD 光谱响应高至 1450 nm(图 4(b))。该工作首次在阳/阴极与 BHJ 之间引入了电子/空穴阻挡层(PS-TPD-PFCB/C₆₀), 成功将 NIR PPD 的 J_d 降至 $1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, 器件比探测率(D^*)超过 10^{13} Jones, 可以与 Si 和 InGaAs 探测器相媲美(图 4(c)、(d)、(e))。

2018 年 Park 等人^[24]报道了一种超柔性、机械可拉伸 NIR 响应皮肤保形光体积描记器, 超薄的 PPD 在严重的机械变形下, 即使在超过 10^3 个弯曲循环之后, 在小于 3 μm 的弯曲半径下也表现出空前的稳定性(图 5(a)、(b)), 其灵敏度高于刚性器械(图 5(c))。尽管直接利用窄带隙聚合物制备 PPD 可实现 NIR 探测, 但是符合吸收要求的材料很少。尤其是吸收波长大于 1000 nm 的聚合物很少。2012 年 Matthew Menke 等人^[48]将 3 种具有互补光吸收的给体与受体混合制备 PPD, 器件响应光谱为 300~1100 nm。类似地, 在 P3HT:PC₆₁BM 中掺入窄带隙聚合物 Si-PCPDTBT^[49], 也成功将光敏层的吸收光谱扩展至近红外。

聚合物的光谱响应灵活可调, 增加聚合物的共轭长度可合成窄带隙材料。2015 年之前合成了多种 D-A 型共轭聚合物^[50-52], 但是这些聚合物的光谱响应都小于 1600 nm。2016 年 Han 等^[53]设计了一种新供体单元 DTBTT, 并基于 DTBTT 和硫代异靛蓝受体单元合成了一系列 D-A 共轭聚合物, 与 PC₆₁BM 混合作为宽带响应 PPD 的光敏层。探测器在 300~1600 nm 的波长范围内具有 10^{12} Jones 量级的 D^* 、低 J_d 和高 J_{ph} 。2018 年, Han 等^[54]基于 3,6-二硫苯基-2-基-2,5-二氢吡咯[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(DPP), [1,2,5]噻二唑[3,4-g]喹啉(TQ), 苯并双噻二唑(BBT)和二硫吡咯(DTP), 进一步设计合成了 3 种(P1、P2、P3)的窄带隙 D-A 聚合物, 分别与 PC₇₁BM 混合制备了 NIR PPD, 并研究了其各自有无增益效应的器件结构。其中基于 P1

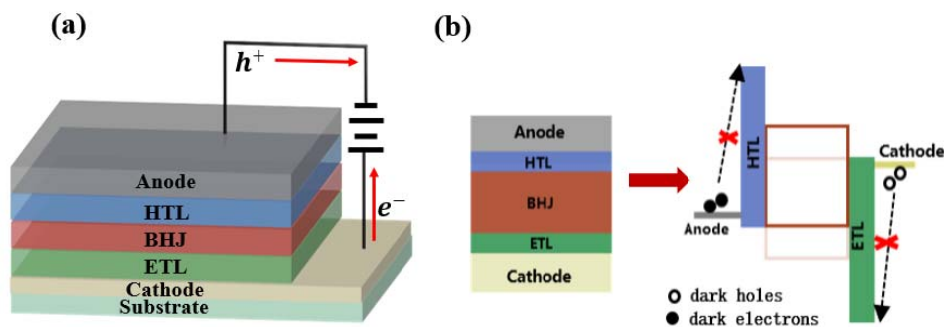


图 3 载流子传输层的阻挡作用: (a) PPD 结构示意图; (b) 载流子阻挡层的工作原理图

Fig.3 Blocking effect of carrier transport layer: (a) Schematic diagram of the LUMO-HOMO of D-A; (b) Schematic diagram of carrier barrier layer

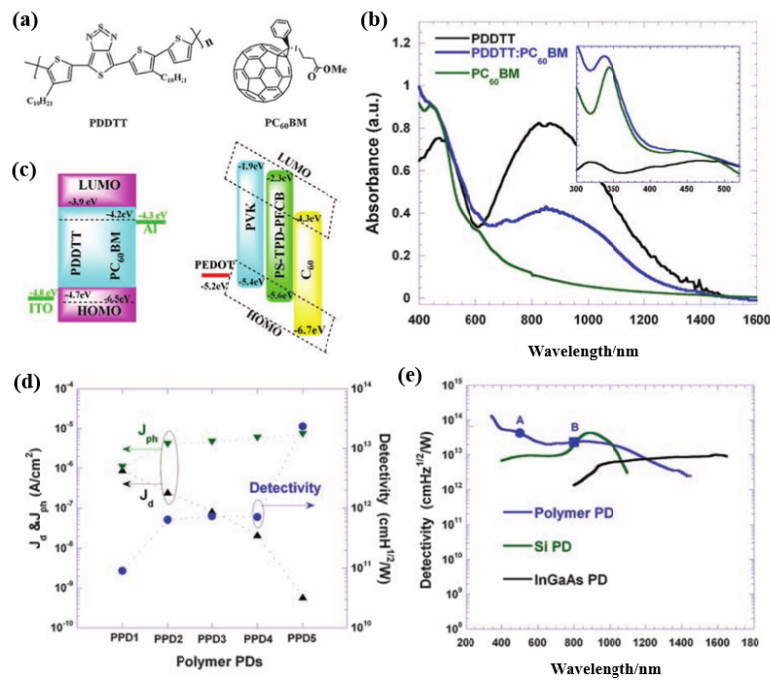


图4 高比探测率宽光谱响应 PPD: (a) PDDTT 和 PC₆₀BM 的分子结构; (b) 活性材料薄膜的吸收光谱 (插图为局部放大图); (c) PPD 中所用材料的能级图; (d) PPDs 在 800 nm 光照下的 J_{ph} 、 J_d 和 D^* ; (e) Si PD、InGaAs PD 和 PPD 的 D^* ^[47]

Fig.4 High-detectivity polymer photodetectors with wide spectrum response: (a) Molecular structures of PDDTT and PC₆₀BM; (b) Absorption spectra of active materials thin films(Inset is a partial enlargement); (c) Energy-level diagrams of materials in PPD; (d) J_{ph} , J_d , D^* at 800 nm for each of the PPDs; (e) D^* of Si PD, InGaAs PD, and PPD versus wavelength^[47]

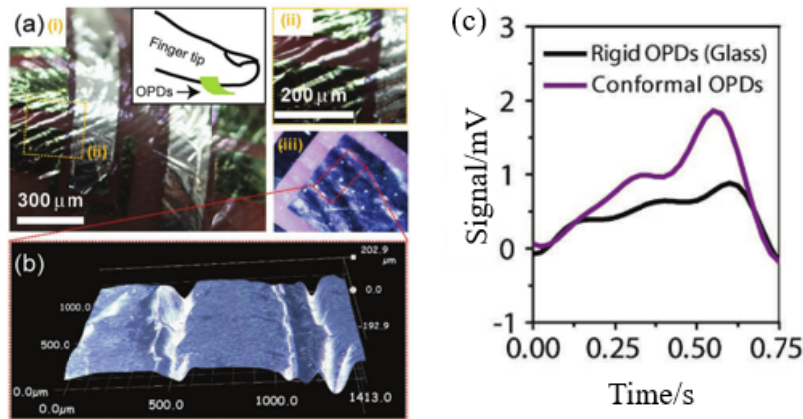


图5 皮肤共形近红外光电容积图传感器: (a) 指纹保形 NIR PPD 及顶部银电极和皮肤表面的显微镜图像; (b) 食指指尖表面超柔性 NIR PPD 的 3D 显微图像; (c) 玻璃基准与皮肤保形超柔性 NIR PPD 的输出信号

Fig. 5 Skin conformal near-IR photoplethysmogram sensor: (a) Skin conformal NIR PPD and microscope image of top silver electrode and skin surface; (b) 3D microscope image of ultraflexible NIR PPD on surface of human index fingertip; (c) Comparison of output signal between glass reference (black) and skin-conformal NIR PPD (purple)

的 PM 型 PPD 光谱响应至 1700 nm 具有较大外量子效率 (external quantum efficiency, EQE), 且在 300~1360 nm 范围内 D^* 为 10^{13} Jones (图 6)。Zheng 等^[55]

采用窄带隙 D-A 共聚物 PBBTPD 和 Tri-PC₆₁BM 混合作为光敏层, 首次将 NIR PPD 的光谱响应范围扩展至 2500 nm。

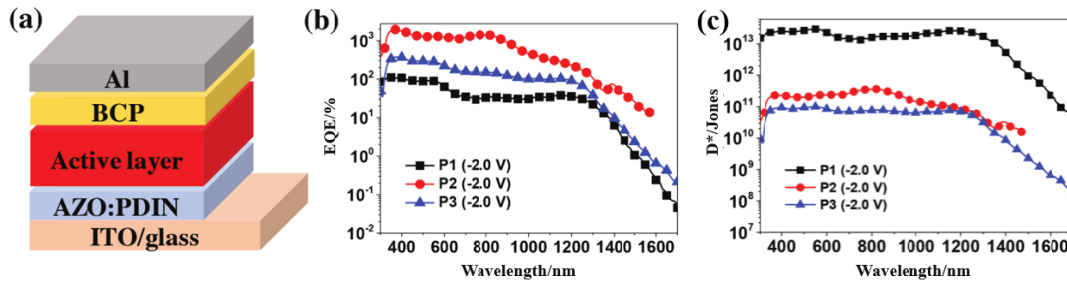


图6 倍增型PPD的性能: (a) NIR PPD器件结构示意图; (b) 基P1、P2、P3 PPD的EQE; (c) 基P1、P2、P3 PPD的 D^*
Fig. 6 Performance of gain photodiodes: (a) Device configuration of NIR PPD; (b) EQE of PPD based on P1,P2,P3;
(c) D^* of PPD based on P1, P2, P3

尽管合成的窄带隙 D-A 聚合物可以实现 NIR 探测, 但这类材料与富勒烯体系受体结合所制备的 PPD 稳定性差、成本高, 且富勒烯与底带隙材料结合可能会限制其在 NIR 范围中的消光系数, 采用非富勒烯受体 (non-fullerene acceptors, NFAs) 可以有效降低成本并提高器件稳定性^[56-60]。2018 年 Gasparini 等人^[61]制备了基于 P3HT 和 NFAsO-IDTBR 的 NIR PPD, O-IDTBR 使光敏层的吸收光谱扩展至 800 nm, 该器件同时具有高 EQE (70%) 和低 J_d 。基于该体系的光伏设备在大于 2000 h 内的光稳定性几乎不变^[56]。2019 年 Li 等人^[62]将 NFAsCO₂8DFIC 引入 PTB7-Th:PC₇₁BM 混合物中形成三元异质结, 窄带隙 CO₂8DFIC 提供与 Si 相当的 NIR 吸收带尾, 且 CO₂8DFIC 在空气中具有出色的稳定性, 所制备的无封装 NIR PPD 可在空气中长时间工作。Lee 等人^[58]合成了 3 种窄带隙 NFAs, CTIC-4F、CO1-4F 和 COTIC-4F, 在 700~1100 nm 内均具有良好的吸收, 其中基于 CTIC-4F 和 CO1-4F 的 PPD 在 830 nm 和 920 nm 处的响应度分别为 0.51 A/W 和 0.52 A/W, 稳定性较高。尽管 D-A 共轭聚合物成功应用于 NIR PPD, 但是若与电子受体间能级匹配不佳, 将会导致器件的 EQE 降低, 因此还需要精确控制材料之间的能级匹配。除合成新材料之外, 量子点 (quantum dot, QD) 掺杂光活性层也是拓宽器件吸收光谱的一种非常高效的方法^[63-68]。

综上, 在 NIR 探测的方法中, 利用 NIR 材料具有较大的选择局限性; 合成 D-A 型 NIR 共轭聚合物较容易实现 NIR 的探测, 但是材料的合成涉及大量的化学实验, 不仅器件制备过程更加复杂、成本更高, 而且对研究者的化学功底要求较高; QD 掺杂方法也涉及到 QD 制备和尺寸控制问题; NFAs 研究还不够成熟。此外, 以上几种方法都面临材料选择局限性和材料能级匹配问题。因此仅从材料方面实现高性能 NIR PPD

远远不够, 还必须在器件结构设计和工艺技术方面进行突破。

3 NIR PPD 器件结构设计

NIR PPD 光敏层结构包括 BHJ 和 PHJ, 本章将对这两种结构设计进行阐述。

3.1 基于 BHJ 结构设计

3.1.1 厚体异质结构 NIR PPD

聚合物 D-A 共混物中存在具有较弱束缚力的 CT 吸收, 2008 年杨等^[69]首次利用厚度约微米级的 P3HT:PC₆₁BM 光敏层之间的 CT 状态吸收, 制备了在 650~1000 nm 光谱范围内具有高灵敏度的 NIRPPD。仅利用 CT 吸收实现 NIR 探测很难排除可见光的干扰, 因此设计不包含可见光响应的窄带 NIR PPD 结构很重要。2015 年 Armin 等^[70]提出了厚 BHJ 的电荷收集窄化 (charge collection narrowing, CCN) 概念, 即将电荷收集效率缩小到所需的光谱区域, 与 CT 吸收结合制备了基于 DPP-DTT:PC₇₁BM 的厚 BHJ 型 NIR PPD。首次通过非平衡载流子传输调节内量子效率, 实现无输入滤波窄带 NIR PPD。器件关键响应指标较高, 其 $EQE_{max} \approx 30\%$, D^* 超过 10¹² Jones, LDR 高达约 8 个数量级, 半宽窄 ≈ 90 nm。CCN PPD 的工作原理如图 7(a)、(b) 所示, 在该 BHJ 光敏层中, 较短波长的光子 (A 和 B) 被氧化铟锡 (ITO) 侧附近吸收, 电极不能对光生电子进行有效提取, 较长波长的光子 (C) 可以传至 BHJ 中有效分离, 光生电子被电极有效提取, 实现窄带 NIR 探测, 此设计理念也被 Armin 证明适用于其他光谱窗口。

无论是利用分子间 CT 吸收还是 CCN 实现 NIR 探测, 为使光敏层具有较好的光吸收, 均要求 BHJ 膜厚度在 10 μ m 左右, 此时 BHJ 具有较高的串联电阻, 因此 PPD 需要施加 100 V 量级的提取电压才能有效读取信号且器件响应慢。

3.1.2 谐振光腔结构的 NIR PPD

为解决上述厚 BHJ 问题, 2017 年 Siegmund^[71] 提出将分子间 CT 吸收与谐振光学微腔结合, 不需要厚 BHJ 膜就可以满足窄带 NIR PPD 光吸收要求, 图 8(a)、(b)说明了 PPD 的工作原理, 光子在 D-A 界面处被吸收解离成自由电子和空穴, 其在光腔内反射后被 Ag 电极上的 ETL 或 HTL 提取。图 8(c)显示使用光腔装置结构可以增加 CT 吸收的 EQE 并降低光谱宽度, 且可以改变光敏层厚度来调节谐振波长。

尽管 CCN 方法可实现高性能窄带 NIR PPD, 但其厚膜结构会限制其应用。共振光学微腔器件结构使分子间 CT 增强, 对 NIR 区域具有较好的光谱选择。但是 CT 方法不可避免地伴随着可见光的干扰, 需要结合带通滤波器使用, 增加了器件的复杂性。

3.2 基于 PHJ 结构设计

分子间 CT 吸收较弱, 基于 CT 吸收的 NIR PPD 的 EQE 较低。为解决此问题, 2019 年 Kim^[72] 等人通过系统地控制异质结光穿透区和结耗尽区之间重叠关系, 制备了无滤波器 PHJ 型 NIR PPD: 他们采用对可见光具有高吸收系数而对 NIR 具有低吸收系数的 P-络合物 PCE10:P3HT 或 PPDT2FBT:MEH-PPV 与 PC₆₁BM 分别为供体和受体形成具有突变特征的 PN 结结构, 使 p-络合物内可见光光子的光穿透区与 PN 结的耗尽区隔离, 而 NIR 光子的光穿透区与 PN 结的耗尽区有效重叠 (图 9(a))。器件光子吸收原理如图 9(c)、(d)所示, 所制备的 NIRPPD 在其中心波长为 705 nm 或 780 nm 处的比探测率超过 10¹² Jones。该报道首

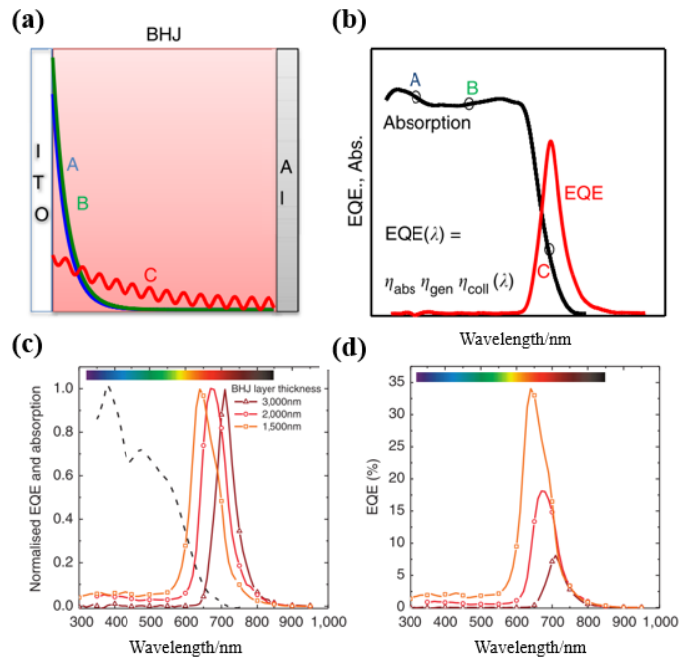


图 7 CCN-PPDs 窄带探测: (a)、(b)电荷收集变窄工作原理示意图; (c)、(d) CCN-PPDs 光谱可调示意图
Fig.7 CCN-PPDs narrowband detection: (a),(b) Working principles of conventional and charge collection narrowing; (c),(d)The tunability of the CCN PPDs spectrum

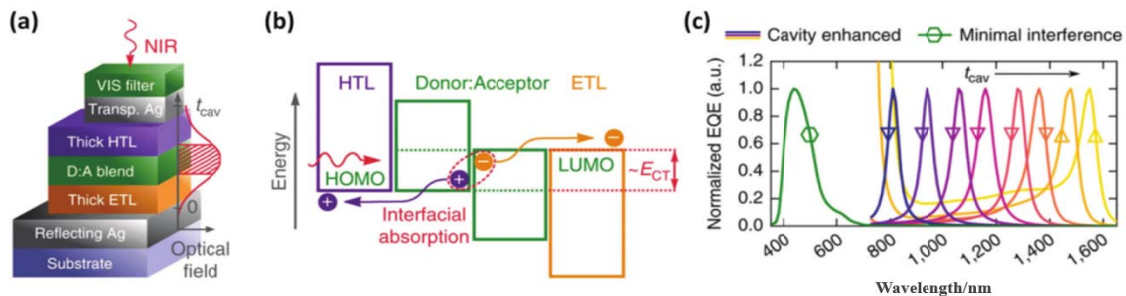


图 8 谐振光腔增强型有机光电探测器的的工作原理: (a) 谐振微腔光二极管的原理图器件结构, 近红外波长谐振的光场分布示意图; (b) 系统简化能量图; (c) 几种四苯基二吡啶-富勒烯(TPDP:C₆₀) PDs 在短路时的归一化 EQE 谱 PPD 吸收和 EQE 谱
Fig. 8 Working principle of the original cavity enhanced organic photodetector:(a) Schematic device architecture of the resonant microcavity photodiodes with a sketch of the optical field distribution for the resonance wavelength in the NIR; (b) Simplified energy diagram at open circuit; (c) Normalized EQE spectra of several tetraphenyl dipyranylidene: fullerene(TPDP:C₆₀) PDs at short circuit

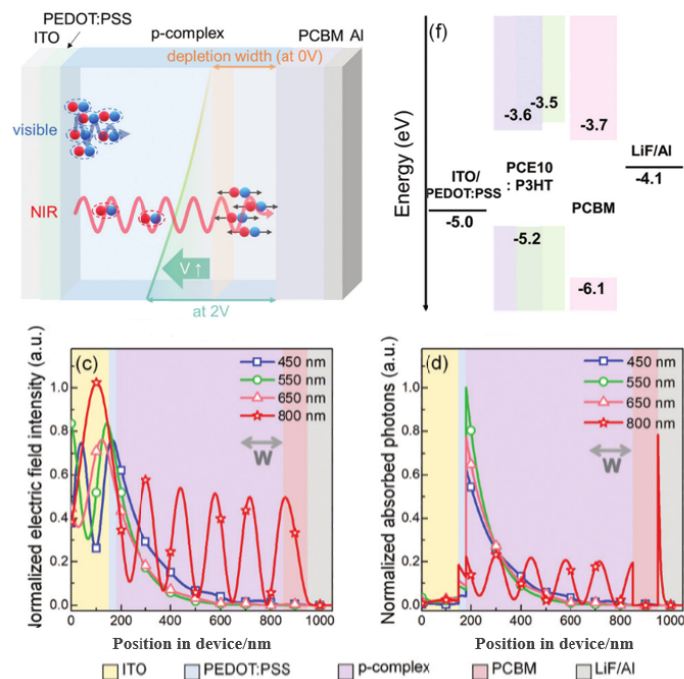


图9 近红外选择性窄带 PPD: (a) PPD 器件节结构设计模型及渗透区域和耗尽宽度之间相关性示意图; (b) PPD 中所用材料的能级分布图; (c) 归一化电场强度模拟分布; (d) 优化后的 PPD 内归一化光子吸收模拟分布

Fig.9 NIR-selective narrowband Polymer photodiode: (a) Scheme of the strategically designed junction structure that explains the correlation between the penetration region and depletion width; (b) Energy level diagram of the used materials; (c) Simulated distributions of normalized electrical intensity; (d) Simulated distributions of normalized absorbed photons within the optimized photodiode

次表明可以通过控制光穿透区和耗尽区之间的关系实现薄膜窄带 NIR 探测,且证明此机理可以普遍应用于各种波长范围。

另一种基于 PHJ 的结构设计被称为 PIN 结构, Kim 等人^[73-74]利用双重转移压印方法(double transfer stamping, DTS)制备了互扩散型的 PPD,除了解决了溶剂选择的局限性,原则上还可以省去 CBL 层。此外,利用相同的方法制备 PTB7-Th 作为 NIR PPD 的 EBL,不仅避免了溶液处理 EBL 层的溶剂选择限制问题,而且器件暗电流密度降至 $\sim 5 \text{ nA/cm}^2$,比探测率最高可达 1.48×10^{13} Jones。

4 结语

本文首先介绍了高柔性、溶液可加工和光谱可调的 NIR PPD 的基本结构和工作原理,从新材料合成和器件结构设计角度对 NIR PPD 展开综述。根据当前的文献报道来看, NIR PPD 已经可以实现与传统无机 NIR 光电探测器相媲美的性能指标。然而,尽管 NIR PPD 表现出低成本和高柔性优势,但仍停留在基础和创新研究阶段,无法大量投入到实际应用中。原因包

括:①聚合物材料的迁移率较低, NIR PPD 的总体性能低于无机 NIR 光电二极管;②具有良好 NIR 吸收性能的窄带隙聚合物材料数量有限;③大多数聚合物材料暴露于水蒸气时、氧气或者其他污染物时容易使其发生降解,环境稳定性差,因此在实际应用中,提高 NIR PPD 的器件寿命是一个重要挑战。目前有机 NIR PPD 的发展处于初期阶段,在航空、军事、工业检测、生物医疗和人体健康检测等各领域中的商业化还面临着巨大的挑战,需要一定的过渡时间。尽管如此,各个领域对高柔性、大面积、高灵敏度和低成本 NIR PPD 的需求持续增长,而传统无机 NIR 光电二极管又无法完全满足这些要求,所以有机 NIR PPD 具有很大的发展潜力。此外,在人体健康检测和图像传感方面的研究已经有所成就,例如聚合物血氧、脉搏光电二极管、聚合物光电二极管视网膜移植、近红外 PPD 成像等,此外,商用型有机近红外相机也有报道。可以预见, NIR PPD 未来的发展趋势首先将会继续向超柔性、高检测、大面积、低成本方向发展,而有机聚合物在这一方向上具有不可替代的优势,随着相关研究的不断

推进, 有机聚合物 NIR PPD 将会逐渐进入包括航空、军事、工业、医疗等领域在内的广阔市场。

参考文献:

- [1] DONG H, ZHU H, MENG Q, et al. Organic photoresponse materials and devices[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**(5): 1754-1808.
- [2] 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*, 2019, **30**(20): 1904205.
- [3] Baeg K J, Binda M, Natali D, et al. Organic light detectors: photodiodes and phototransistors[J]. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(31): 4267-4295.
- [4] Clark J, Lanzani G. Organic photonics for communications[J]. *Nature Photonics*, 2010, **4**(7): 438-446.
- [5] García de Arquer F P, Armin A, Meredith P, et al. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**(3): 16100.
- [6] HAN S T, PENG H, SUN Q, et al. An overview of the development of flexible sensors[J]. *Adv. Mater.*, 2017, **29**(33): 1700375.
- [7] Jansen-van Vuuren R D, Armin A, Pandey A K, et al. Organic photodiodes: the future of full color detection and image Sensing[J]. *Adv. Mater.*, 2016, **28**(24): 4766-4802.
- [8] Kim H, Moon J, Lee K, et al. 3D Printed masks and transfer stamping process to enable the fabrication of the hemispherical organic photodiodes[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2017, **2**(9): 1700090.
- [9] Kudo K, Moriizumi T. Spectrum - controllable color sensors using organic dyes[J]. *Applied Physics Letters*, 1981, **39**(8): 609-611.
- [10] Manna E, Xiao T, Shinar J, et al. Organic photodetectors in analytical applications[J]. *Electronics*, 2015, **4**(3): 688-722.
- [11] Morita S, Zakhidov A A, Yoshino K. Doping effect of buckminster fullerene in conducting polymer: change of absorption spectrum and quenching of luminescence[J]. *Solid State Communications*, 1992, **82**(4): 249-252.
- [12] Sariciftci N S, Braun D, Zhang C, et al. Semiconducting polymer - buckminster fullerene heterojunctions: diodes, photodiodes, and photovoltaic cells[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, **62**(6): 585-587.
- [13] Sariciftci N S, Smilowitz L, Heeger A J, et al. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene[J]. *Science*, 1992, **258**(5087): 1474-1476.
- [14] SUN Q, DONG G, WANG L, et al. Organic optocouplers[J]. *Science China Chemistry*, 2011, **54**(7): 1017-1026.
- [15] YU G, GAO J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. *Science*, 1995, **270**(5243): 1789-1791.
- [16] Eckstein R, Strobel N, Rödlmeier T, et al. Fully digitally printed image sensor based on organic photodiodes[J]. *Advanced Optical Materials*, 2018, **6**(5): 1701108.
- [17] Eckstein R, Rödlmeier T, Glaser T, et al. Aerosol-jet printed flexible organic photodiodes: semi-transparent, color neutral, and highly efficient[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2015, **1**(8): 1500101.
- [18] Saracco E, Bouthinon B, Verilhac J M, et al. Work function tuning for high-performance solution-processed organic photodetectors with inverted structure[J]. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(45): 6534-6538.
- [19] Azzellino G, Grimoldi A, Binda M, et al. Fully inkjet-printed organic photodetectors with high quantum yield[J]. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(47): 6829-6833.
- [20] Pace G, Grimoldi A, Natali D, et al. All-organic and fully-printed semitransparent photodetectors based on narrow bandgap conjugated molecules[J]. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(39): 6773-6777.
- [21] Pierre A, Deckman I, Lechene P B, et al. High detectivity all-printed organic photodiodes[J]. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(41): 6411-6417.
- [22] Falco A, Zaidi A M, Lugli P, et al. Spray deposition of polyethylenimine thin films for the fabrication of fully-sprayed organic photodiodes[J]. *Organic Electronics*, 2015, **23**: 186-192.
- [23] QI J, ZHOU X, YANG D, 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.
- [24] Park S, Fukuda K, WANG M, et al. Ultraflexible near-infrared organic photodetectors for conformal photoplethysmogram sensors[J]. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(34): 1802359.
- [25] XU H, LIU J, ZHANG J, et al. Flexible organic/inorganic hybrid near-infrared photoplethysmogram sensor for cardiovascular monitoring[J/OL]. *Adv Mater*, 2017, **29**(31): 1700975.
- [26] Yokota T, Zalar P, Kaltenbrunner M, et al. Ultraflexible organic photonic skin[J]. *Sci. Adv.*, 2016, **2**(4): e1501856.
- [27] Bansal A K, Hou S, Kulyk O, et al. Wearable organic optoelectronics sensors for medicine[J]. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(46): 7638-7644.
- [28] WU Z, ZHAI Y, YAO W, et al. The role of dielectric screening in organic shortwave infrared photodiodes for spectroscopic image sensing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(50): 1805738.
- [29] Martino N, Ghezzi D, Benfenati F, et al. Organic semiconductors for artificial vision[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, **1**(31): 3768.
- [30] Simone G, Di Carlo Rasi D, de Vries X, et al. Near-infrared tandem organic photodiodes for future application in artificial retinal implants[J]. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(51): e1804678.

- [31] Sargent E H. Solar Cells, Photodetectors, and optical sources from infrared colloidal quantum dots[J]. *Advanced Materials*, 2008, **20**(20): 3958-3964.
- [32] Chow P C Y, Someya T. Organic photodetectors for next-generation wearable electronics[J]. *Adv. Mater.*, 2019, **32**(15): 1902045.
- [33] GU P, YAO Y, FENG L, et al. Recent advances in polymer phototransistors[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, **6**(46): 7933-7944.
- [34] Kumar B, Kaushik B K, Negi Y S. Organic thin film transistors: structures, models, materials, fabrication, and applications: areview[J]. *Polymer Reviews*, 2014, **54**(1): 33-111.
- [35] LI Q, GUO Y, LIU Y. Exploration of near-infrared organic photodetectors[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, **31**(17): 6359-6379.
- [36] Alvarado S, Seidler P, Lidzey D, et al. Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope[J]. *Physical Review Letters*, 1998, **81**(5): 1082-1085.
- [37] Kippelen B, Brédas J-L. Organic photovoltaics[J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, **2**(3): 251.
- [38] Menke S M, Holmes R J. Exciton diffusion in organic photovoltaic cells[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(2): 499-512.
- [39] Vezie M S, Few S, Meager I, et al. Exploring the origin of high optical absorption in conjugated polymers[J]. *Nat. Mater.*, 2016, **15**(7): 746-753.
- [40] Chow P C, Bayliss S L, Lakhwani G, et al. In situ optical measurement of charge transport dynamics in organic photovoltaics[J]. *Nano Lett*, 2015, **15**(2): 931-935.
- [41] Yu G, Pakbaz K, Heeger A J. Semiconducting polymer diodes: large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, **64**(25): 3422-3424.
- [42] Abdullah S M, Rafique S, Azmer M I, et al. Modified photo-current response of an organic photodiode by using V₂O₅ in both hole and electron transport layers[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, **272**: 334-340.
- [43] CHEN X, XU Z, PENG Y, et al. Enhanced performance of near infrared and broad spectral response organic photodiodes exploiting NPB as electron blocking layer[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2019, **102**: 103001.
- [44] Vandewal K. Interfacial charge transfer states in condensed phase systems[J]. *Annu Rev. Phys. Chem.*, 2016, **67**: 113-133.
- [45] YAO Y, LIANG Y, Shrotriya V, et al. Plastic near-infrared photodetectors utilizing low band gap polymer[J]. *Advanced Materials*, 2007, **19**(22): 3979-3983.
- [46] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. C₆₀: Buckminsterfullerene[J]. *Nature*, 1985, **318**(6042): 162-163.
- [47] GONG X, TONG M, XIA Y, et al. High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1450 nm[J]. *Science*, 2009, **325**(5948): 1665-1667.
- [48] Matthew Menke S, Pandey R, Holmes R J. Tandem organic photodetectors with tunable, broadband response[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, **101**(22): 223301.
- [49] Koppe M, Egelhaaf H-J, Clodic E, et al. Charge carrier dynamics in a ternary bulk heterojunction system consisting of P3HT, fullerene, and a low bandgap polymer[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**(7): 949-958.
- [50] XIA Y, WANG L, DENG X, et al. Photocurrent response wavelength up to 1.1 μm from photovoltaic cells based on narrow-band-gap conjugated polymer and fullerene derivative[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, **89**(8): 081106.
- [51] Hendriks K H, Li W, Wienk M M, et al. Small-bandgap semiconducting polymers with high near-infrared photoresponse[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(34): 12130-12136.
- [52] DOU L, LIU Y, HONG Z, et al. Low-bandgap near-IR conjugated polymers/molecules for organic electronics[J]. *Chem. Rev.*, 2015, **115**(23): 12633-12665.
- [53] HAN J, QI J, ZHENG X, 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.
- [54] HAN J, YANG D, MA D, 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.
- [55] ZHENG L, ZHU T, XU W, 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.
- [56] Gasparini N, Salvador M, Strohm S, et al. Burn-in free nonfullerene-based organic solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(19): 1700770.
- [57] Kim I K, Li X, Ullah M, et al. High-performance, fullerene-free organic photodiodes based on a solution-processable indigo[J]. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(41): 6390-6395.
- [58] 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.
- [59] Murto P, Genene Z, Benavides C M, et al. High performance all-polymer photodetector comprising a donor-acceptor-acceptor structured indacenodithiophene-bithieno[3,4-c] pyrroletetrone copolymer[J]. *ACS Macro Letters*, 2018, **7**(4): 395-400.

- [60] Strobel N, Seiberlich M, Rodlmeier T, et al. Non-fullerene-based printed organic photodiodes with high responsivity and megahertz detection speed[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(49): 42733-42739.
- [61] 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.
- [62] LI W, XU Y, MENG X, et al. Visible to near-infrared photodetection based on ternary organic heterojunctions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(20): 1808948.
- [63] DONG C, LIU S, Barange N, et al. Long-wavelength lead sulfide quantum dots sensing up to 2600 nm for short-wavelength infrared photodetectors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**(47): 44451-44457.
- [64] DONG R, BI C, DONG Q, et al. An ultraviolet-to-NIR broad spectral nanocomposite photodetector with gain[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, **2**(6): 549-554.
- [65] Itskos G, Othonos A, Rauch T, et al. Optical properties of organic semiconductor blends with near-infrared quantum-dot sensitizers for light harvesting applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, **1**(5): 802-812.
- [66] Konstantatos G, Howard I, Fischer A, et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors[J]. *Nature*, 2006, **442**(7099): 180-183.
- [67] McDonald S A, Konstantatos G, ZHANG S, et al. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics[J]. *Nat. Mater.*, 2005, **4**(2): 138-142.
- [68] Rauch T, Böberl M, Tedde S F, et al. Near-infrared imaging with quantum-dot-sensitized organic photodiodes[J]. *Nature Photonics*, 2009, **3**(6): 332-336.
- [69] YANG C-M, Tsai P-Y, Horng S-F, et al. Infrared photocurrent response of charge-transfer exciton in polymer bulk heterojunction[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **92**(8): 083504.
- [70] Armin A, Jansen-van Vuuren R D, Kopidakis N, et al. Narrowband light detection via internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes[J]. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 6343.
- [71] Siegmund B, Mischok A, Benduhn J, et al. Organic narrowband near-infrared photodetectors based on intermolecular charge-transfer absorption[J]. *Nat. Commun.*, 2017, **8**: 15421.
- [72] Kim J, Yoon S, Sim K M, et al. Rational design of a junction structure to realize an NIR-selective narrowband organic thin-film photodiode[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, **7**(16): 4770-4777.
- [73] Kim H, Song B, Lee K, et al. Bilayer interdiffused heterojunction organic photodiodes fabricated by double transfer stamping[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, **5**(3): 1600784.
- [74] Kim H, Song B, Lee K, et al. High-performance PBT7-Th:PC70BM polymer photodiode with transferred charge blocking layers[J]. *Organic Electronics*, 2018, **62**: 566-571.