动态综述

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2023110201

宽带和窄带有机光电倍增探测器研究进展

李　尧*，蓝　俊，王奋强，王爱玲，牛瑞霞，刘良朋，张鹏杰，吴回州，张栩莹

（兰州交通大学 电子与信息工程学院，兰州 730070）

摘　要： 有机光电倍增探测器因具有可大面积加工、柔性、光谱响应范围可调、低成本和轻质等优点而备受关注，在智能监测、通信、生物医疗、图像传感器和荧光显微镜等领域具有潜在的应用价值。根据光谱响应范围，有机光电倍增探测器可分为宽带和窄带有机光电探测器。文章首先详细介绍了有机光电倍增探测器的结构、工作原理及关键性能参数，其次阐述了宽带和窄带有机光电倍增探测器的研究进展，最后对宽带和窄带有机光电倍增探测器未来的发展前景进行了展望。

关键词： 有机光电倍增探测器；宽带；窄带

中图分类号： TN29；TN36　**文章编号：** 1001－5868(2024)02－0167－14

Research Progress of Broadband and Narrowband Organic Photomultiplication Detectors

LI Yao, LAN Jun, WANG Fenqiang, WANG Ailing, NIU Ruixia,
LIU Liangpeng, ZHANG Pengjie, WU Huizhou, ZHANG Xuying

(School of Electronic and Information Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, CHN)

Abstract: Organic photodetectors have attracted considerable attention owing to the advantages they offer in terms of large-area processability, flexibility, adjustable spectral response range, low cost, and light weight. They play an active role in intelligent monitoring, communication, biomedicine, image sensors, and fluorescence microscopy. Organic photodetectors can be classified into broadband and narrowband based on their spectral response ranges. This paper introduces the basic structure, working principles, and key performance parameters of organic photomultiplier detectors in detail. Subsequently, the latest progress in broadband and narrowband organic photomultiplier detectors in the research field is summarized, expounding upon their practical applications. Finally, future development prospects of broadband and narrowband organic photomultiplier detectors are discussed.

Key words: broadband; narrowband; photomultiplication; external quantum efficiency; organic photodetectors

0　引言

光电探测器(PD)作为一种能够将光信号转换为电信号的器件，主要应用于光通信、光学测量、生物科学、安全监测和医疗诊断等领域[1-8]。传统的光电探测器由无机半导体制备而成。无机半导体具有载流子迁移率高、稳定性好和激子结合能低等特点，如硅、锗和其他化合物半导体。该类探测器存在制备工艺复杂和成本高等问题，在光谱分析、柔性可穿戴和遥感监测等应用领域受到一定限制，难以满足实际需求。为解决该类问题，研究人员发现，有机半导体具有合成简单、能级结构可调、光电特性易调节和成本低等优势，使用有机半导体制备的有机光电探测器(Organic Photodetector，OPD)具有探

收稿日期：2023－11－02.
基金项目：国家自然科学基金项目(61905102)；甘肃省自然科学基金项目(20JR5RA385)；甘肃省教育厅创新能力提升项目(2019A-035).
* **通信作者：**李　尧

测波长可调、室温下可大面积制备、轻质、柔性等优点[9-14]。这些优点能弥补无机光电探测器的不足。

根据工作原理，有机光电探测器可分为光电二极管型 OPD(外量子效率小于 100%)和光电倍增型 OPD(外量子效率大于 100%)。在实际应用中，前者需使用前置放大器，这将导致探测器结构复杂且有额外的噪声干扰；后者无需前置放大电路即能实现光电倍增且性能稳定。通过优化器件结构，未来探测器的发展趋势将逐渐走向集成化和柔性化。有机光电倍增探测器具有低的暗电流、高的外量子效率和灵敏度等优点，对微弱光信号具有很好的响应效果，从而受到科研人员的青睐[15-18]。根据光谱响应范围，有机光电倍增探测器(Organic Photomultiplier Detector，OPMD)可分为宽带有机光电倍增探测器和窄带有机光电倍增探测器。这两类探测器在不同波长范围内的光电转换效率、噪声特性及动态响应均存在差异。宽带 OPMD 具有宽而平坦的响应波长范围，在紫外、可见和近红外等波段具有高的灵敏度，可应用于图像传感、光电侦察和元素分析等领域。对于窄带 OPMD，其光谱响应窗口很窄，能够探测到特定波长的光信号，在光谱学、荧光显微镜、监控等领域具有潜在的应用价值。

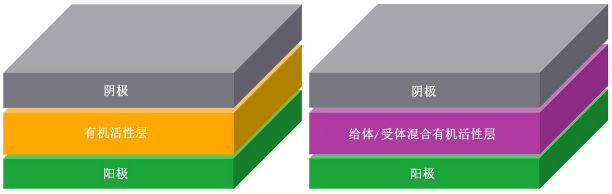
本文首先介绍了 OPMD 的基本结构、工作原理和关键性能参数；其次，总结了宽带和窄带倍增型有机光电探测器的研究进展。最后，探讨了 OPMD 在不同应用领域中的机遇与挑战，并对其未来的发展趋势做了展望。

1 OPMD 基本结构和工作原理

1.1 OPMD 基本结构

OPMD 具有“三明治”结构，由阳极、阴极和有机活性层构成。根据有机活性层的结构，OPMD 可分为单质结和体异质结两种类型。其中，单质结 OPMD 的有源层由一种 N 型或 P 型有机半导体材料组成，如图 1(a)所示。体异质结 OPMD 的活性层由给体和受体材料按比例混合制备而成，如图 1(b)所示。

目前，OPMD 实现光电倍增的方法包括：(1)在活性层中引入电子或空穴陷阱，在光照条件下，光生电子或空穴被陷阱俘获，导致金属与活性层界面能带弯曲，引起外部载流子隧穿注入；(2)在金属电极和活性层之间引入界面阻挡层，受阻堆积的光生电子或空穴引起界面能带弯曲，诱发电荷隧穿。



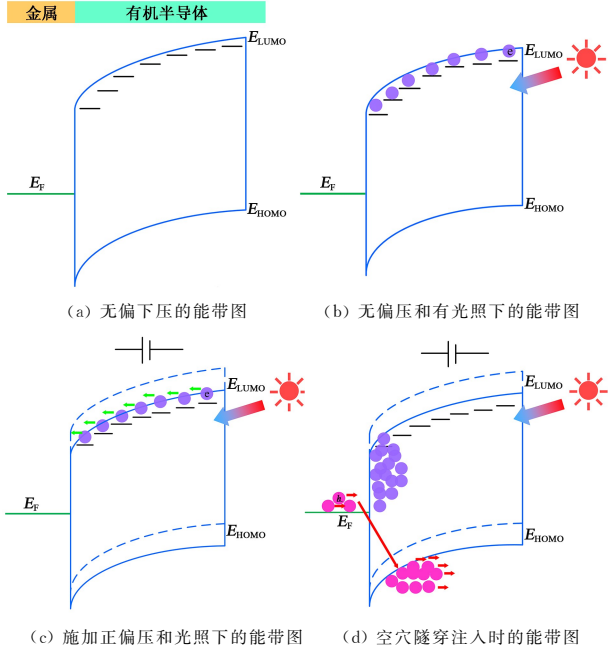
(a) 单质结 (b) 体异质结

图 1 OPMD 的基本结构

1.2 OPMD 工作原理

以陷阱型 OPMD 为例，阐释其工作过程[9-12]。具体包含四个过程：肖特基势垒的形成、光照后陷阱俘获载流子、受陷载流子向肖特基结移动及外部电荷通过窄化的肖特基结发生隧穿注入。隧穿注入包括两种类型：一种是电子陷阱诱导外电路空穴隧穿注入，另一种是空穴陷阱诱导外电路电子隧穿注入。

电子陷阱诱导外电路空穴隧穿注入过程如图 2 所示。由于金属电极和有机半导体的费米能级不同，当有机半导体的费米能级低于金属费米能级时，电子将从金属电极流向有机半导体，形成从金属电极指向有机半导体的内建电场，导致能带向下弯曲，如图 2(a)所示；光照时，有机半导体活性层中产生的光生电子被电子陷阱俘获，如图 2(b)所示；当施加正偏压时，被俘获的光生电子将向肖特基结移动，如图 2(c)所示；随着光生电子的积累，肖特基结区逐渐变窄，导致空穴注入势垒降低，同时能带进一步向下弯曲，外部电路的空穴将从金属电极隧穿注入到活性层，于是产生光电倍增效应，如图 2(d)所示。

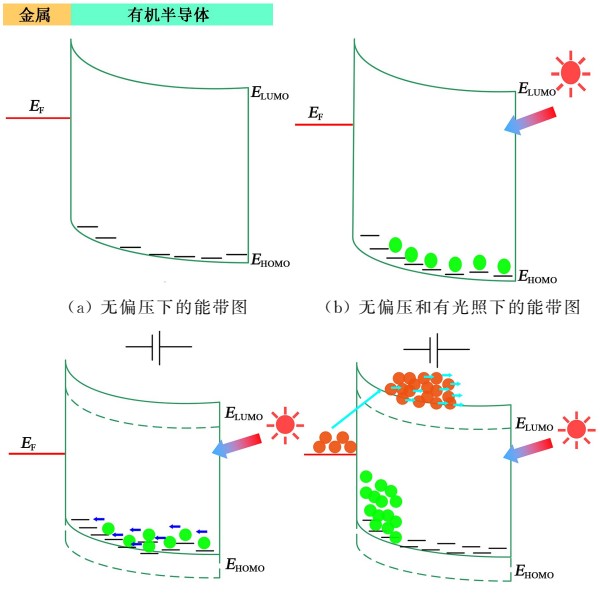


(a) 无偏下压的能带图 (b) 无偏压和有光照下的能带图

(c) 施加正偏压和光照下的能带图 (d) 空穴隧穿注入时的能带图

图 2 电子陷阱诱导外电路空穴隧穿注入原理示意图

空穴陷阱诱导外电路电子隧穿注入过程如图 3 所示。当有机半导体费米能级高于金属费米能级时，电子将从有机半导体流向金属，形成从有机半导体指向金属的内建电场，金属电极与有机半导体界面能带向上弯曲，如图 3(a)所示；有光照时，有机半导体活性层中产生的光生空穴将被空穴陷阱俘获，如图 3(b)所示；当施加负偏压时，被俘获的光生空穴向肖特基结区移动，如图 3(c)所示；随着受陷空穴的积累，肖特基结变窄，导致电子注入势垒降低，能带进一步向上弯曲，外部电路的电子将从金属电极隧穿注入到活性层中，遂产生光电倍增现象，如图 3(d)所示。



(a) 无偏压下的能带图　(b) 无偏压和有光照下的能带图

(c) 施加负偏压和光照下的能带图　(d) 电子隧穿注入时的能带图

图 3　空穴陷阱诱导外电路电子隧穿注入原理示意图

1.3　OPMD 性能参数

性能参数是评价有机光电倍增探测器性能好坏的关键指标，主要包括光响应度、外量子效率、噪声等效功率、比探测率、线性动态范围和响应时间等参数[5]。

1.3.1　光响应度

光响应度(R_e)表示探测器对光信号响应的能力，单位是 A/W，定义为光生电流密度与入射光功率之比，计算公式为：

$$R_e = \frac{J_{ph}}{P_{in}} = \frac{J_{light} - J_{dark}}{P_{in}} \tag{1}$$

式中，J_{ph} 为光生电流密度，J_{light} 为光电流密度，J_{dark} 为暗电流密度，P_{in} 为入射光功率。

1.3.2　外量子效率

外量子效率(η_{ext})定义为收集到的电荷数与入射光子数之比，单位用百分比表示。计算公式为：

$$\eta_{ext} = \frac{N_e}{N_p} = \frac{J_{ph}/e}{P_{in}/h\nu} = \frac{J_{ph}h\nu}{P_{in} \cdot e} \tag{2}$$

式中，N_e 为入射光子数，N_p 为电极收集到的电荷数，h 为普朗克常量，ν 为入射光的频率，$h\nu$ 为入射光子能量，e 是元电荷量。由式(1)和式(2)，可得：

$$\eta_{ext} = \frac{R_e \cdot h\nu}{e} \tag{3}$$

1.3.3　噪声等效功率和比探测率

噪声等效功率(Noise Equivalent Power，NEP)定义为在 1 Hz 的积分带宽下，当信噪比(Signal-to-Noise Ratio，SNR)为 1 时，器件可检测到的最小光信号。NEP 的单位为 $W/Hz^{1/2}$，计算公式为：

$$NEP = \frac{I_{noise}}{R_e\sqrt{B}} \tag{5}$$

式中，I_{noise} 为噪声电流，B 为探测带宽。

探测率(Detectivity，D)定义为等效噪声功率 NEP 的倒数，用于表征探测器对弱光探测能力，单位为 W^{-1}，计算公式为：

$$D = \frac{1}{NEP} = \frac{R_e}{I_{noise}} \tag{6}$$

在实际应用中，为准确比较探测器性能，需对器件辐照面积(A)的平方根进行归一化处理，得到关键性能参数比探测率 D^*(Specific Detectivity，D^*)，单位为 $cm \cdot Hz^{1/2} \cdot W^{-1}$ 或 Jones，其计算公式为：

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} = \frac{R_e\sqrt{AB}}{I_{noise}} = \frac{\eta_{ext} \cdot e \cdot \sqrt{AB}}{h\nu \cdot I_{noise}} \tag{7}$$

在有机光电探测器中，考虑暗电流产生的散粒噪声，散粒噪声的均方根值可以表示为：

$$I_{noise} = \sqrt{2e \cdot B \cdot J_{dark}} \tag{8}$$

将式(8)代入(7)中，有机光电探测器的比探测率可表示为：

$$D^* = \frac{R_e}{\sqrt{2eJ_{dark}}} \tag{9}$$

1.3.4　线性动态范围

线性动态范围(Linear Dynamic Range，LDR)指在输入光信号强度范围内保持线性响应的能力。在该范围内，探测器的输出信号与输入光信号的强度成正比，单位为 dB，计算公式为：

$$LDR = 20\log\frac{J^*_{ph}}{J_{dark}} \tag{10}$$

式中，J^*_{ph} 为入射光功率为 1 mW/cm^2 时的光生电

流密度。

1.3.5 响应时间

响应时间(t)是描述光电探测器对入射光响应快慢的物理参数,包含上升时间(t_r)和下降时间(t_f)。上升时间和下降时间分别定义为最大输出信号从10%上升到90%和从90%下降到10%所需的时间。此外,光电探测器的响应时间还可以用频率带宽表示,是指在该频率下,响应电流比饱和电流低−3 dB时的带宽。计算公式为:

$$\frac{1}{f_{-3\,\mathrm{dB}}^2}=\frac{1}{f_t^2}+\frac{1}{f_{RC}^2} \tag{11}$$

其中:

$$f_t=\frac{3.5}{2\pi t_{tr}} \tag{12}$$

$$f_{RC}=\frac{1}{2\pi R_\Omega C} \tag{13}$$

$$t_{tr}=\frac{d^2}{uV} \tag{14}$$

式中,f_t 是由载流子渡越时间决定的带宽频率,f_{RC} 是由时间常数决定的带宽频率,t_{tr} 为载流子的渡越时间,R_Ω 为器件的工作电阻,C 为探测器的电容,d 为活性层厚度,u 为载流子的迁移率,V 是施加电压。

2 宽带 OPMD

传统的光电倍增探测器具有相对较窄的响应光谱,难以实现宽光谱探测。宽带有机光电倍增探测器具有较宽的光谱响应范围,能够从紫外光探测到近红外光,在生物科学、医疗影像和太阳能电源等领域有着重要的应用。因此,研究宽带 OPMD 是很有必要的。近年来,为实现宽带 OPMD,研究人员在有源层或界面层中引入有机纳米光敏材料,基于体异质结结构制备三元或多元器件,以及采用双层结构等[19-24]。这些方法不仅制备工艺简单,成本低,而且制备的宽带 OPMD 具有低暗电流、高响应度和高外量子效率等优点。下面将介绍实现宽带 OPMD 的各种策略和方法。

2.1 基于纳米光敏材料的宽带 OPMD

1994 年,Hiramoto 等[19]报道了一种基于有机颜料(Me-PTC)薄膜的有机光电倍增探测器,这是第一个将有机材料作为有源层的光电探测器。近年来,研究人员发现,除了有机染料[20-22]外,纳米颗粒(Nanoparticle,NP)、量子点(Quantum Dot,QD)和有机纳米材料等均可作为有源层组分。纳米光敏材料在有源层中作为给体或受体,不仅可以提高器件灵敏度,还能拓宽响应光谱范围。

2010 年,Hammond 等[23]将有机纳米材料 C_{60} 作为有源层的受体,并将 NTCDA 和 C_{60} 作为双空穴阻挡层,制备了器件结构为 ITO/NTCDA/C_{60}/C_{60} ∶ Cu-Pc(7 ∶ 3,wt/wt)/BCP/Al 的 OPMD,如图 4(a)所示。空穴阻挡层的引入有利于器件在阳极附近积累大量光生空穴,由此引起电子注入,实现光电倍增。器件在 400～800 nm 的范围内表现出宽而平坦的光谱响应特性,如图 4(b)所示。在−4 V 偏压下,其外量子效率最大可达到 340%。然而,在提高光电探测器外量子效率的同时,其响应速度会降低。这是因为提高外量子效率将涉及更多载流子的生成和收集,这将需要更多的时间,从而降低了器件的响应速度。通过优化阻挡层厚度及给、受体比例,可实现外量子效率与响应速度之间的平衡。

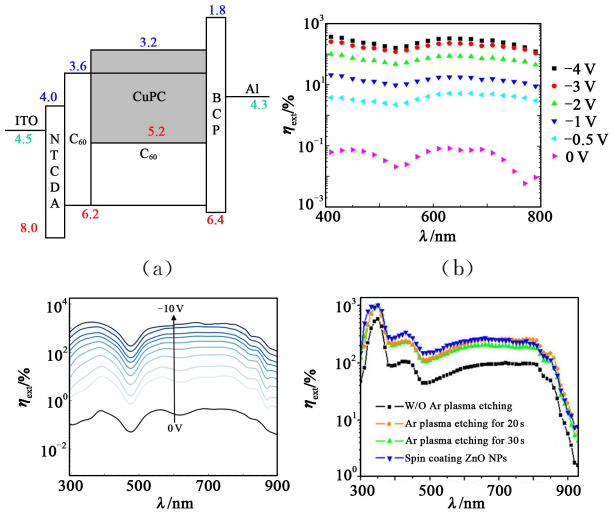


图 4 (a,b)器件 ITO/NTCDA/C_{60}/C_{60} ∶ CuPc(7 ∶ 3)/BCP/Al 的能级图和在不同偏压下的外量子效率图[23];(c)器件 ITO/ZnPc ∶ C_{60}/HATNA-Cl_6/Al 在不同偏压下的外量子效率谱[25];(d)器件 ITO/PEDOT ∶ PSS/PVK ∶ TPD-Si_2/ZnO ∶ PDTP-DFBT/BCP/Al 在不同刻蚀时间下的外量子效率谱[28]

2016 年,Luo 等[24]以超薄的 C_{60} 薄膜作为空穴陷阱或势垒层,制备了光谱响应范围为 300～900 nm 的 OPMD。从陷阱态动力学的角度研究了黑暗和光照条件下器件的电流波动。结果表明,陷阱在产生光电倍增效应中起到关键作用,在−6 V 偏压下,器件的外量子效率达到 2 000%。

2021 年，Kublitski 等[25]基于 ZnPc∶C_{60}(100∶3，wt/wt)有源层体系，采用全真空处理技术，制备了结构为 ITO/ZnPc∶C_{60}(100∶3，wt/wt)/HATNA-Cl_6/Al 的高灵敏度宽带 OPMD，其外量子效率谱如图 4(c)所示。优化后的器件在−10 V 偏压下获得 2 000%的外量子效率，在 670 nm 处的比探测率高达 2.2×10^{12} Jones，光谱响应范围为 300～900 nm。

将有机纳米材料掺入到有源层中，可以改善器件的吸收光谱范围、响应速度和稳定性。研究发现，通过优化电荷传输路径，将量子点或纳米颗粒掺入到活性层中，同样可以提高探测器的性能[20-27]。

2012 年，Huang 等[21]将 ZnO NP 掺入活性层中，制备了结构为 ITO/PEDOT∶PSS/PVK∶TPD-Si_2/Active Layers/BCP/Al 的光电探测器，其宽带响应范围为 300～700 nm。在 360 nm 波长和−9 V 偏压下，P3HT∶ZnO 器件的最大外量子效率达到 340 600%，其比探测率比无机探测器高 2～3 个数量级，达到 2.5×10^{14} Jones。

2015 年，Huang 等[28]利用氩(Ar)等离子体刻蚀技术去除了有源层纳米复合膜表面的聚合物，得到富含 ZnO NP 的表面，如图 4(d)所示。经过 20 s 的 Ar 等离子体刻蚀，在−4.5 V 偏压下，器件在 800 nm 处的外量子效率比未经 Ar 等离子体刻蚀的提高了 2.5 倍，达到 248%，同时具有 300～920 nm 的宽带响应。通过刻蚀技术，不仅增强了探测器的光电导增益，而且有效抑制了器件的噪声。

此外，在有源层中采用双量子点同样能拓宽器件的光谱响应范围。2014 年，Dong 等[29]将双量子点(PbS QD 和 ZnO QD)引入 P3HT∶PCBM 有源层中，实现了宽光谱响应的 OPMD。器件光电倍增原理如图 5(a)所示。光照时，光生电子将被处于活性层与 Al 界面处的 ZnO QD 俘获，俘获的电子在 Al 阴极一侧引起能带弯曲，使得 Al 阴极附近的空穴注入势垒降低，导致外部电路的空穴隧穿注入。与基于 PbS∶P3HT∶PCBM 三元混合薄膜的探测器相比，采用双量子点的光电探测器在近红外波段的外量子效率提高了近一个数量级，在−4 V 偏压下表现出超过 100%的外量子效率。这表明 ZnO QD 的引入对入射光子诱导电荷注入和载流子传输有显著作用。

2019 年，Zhu 等[30]报道了基于 PbSe 量子点的宽带光电探测器。该器件采用 EDT-PbSe QD/Tabi-PbSe QD 双薄膜层结构。引入的量子点不仅增强了器件的红外吸收，还增强了器件的光电倍增效应。器件的能级结构如图 5(b)所示。此外，通过在 ZnO 薄膜上沉积共轭聚电解质 PNDIT-F3N 薄层，可进一步提高器件的比探测率，如图 5(c)所示。基于 PbSe QD 的光电探测器在可见光区域的外量子效率超过 450%，近红外区域的外量子效率超过 120%，在 350～1 500 nm 范围内表现出超过 10^{12} Jones 的比探测率。这项研究为宽带光电倍增探测器实现室温操作提供了新思路。

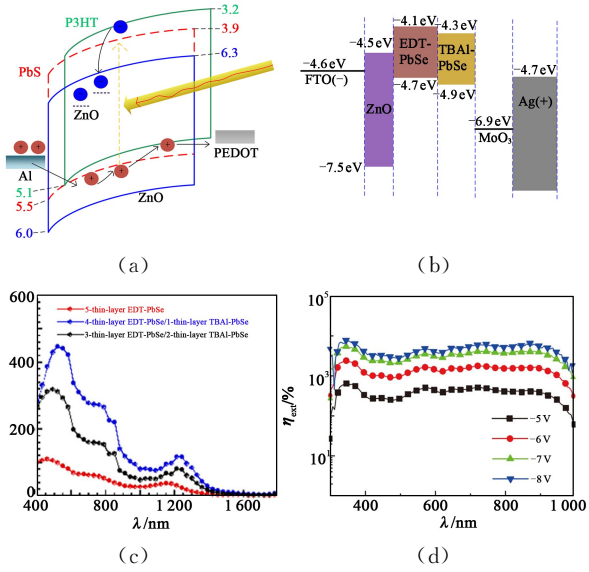


图 5　(a)器件 ITO/PEDOT∶PSS/PbS∶P3HT∶PCBM∶ZnO/Al 在活性层中掺杂 ZnO 颗粒的能级图[29]；(b，c)器件 FTO/ZnO/EDT-PbSe/TBAI-PbSe/MoO_3/Ag 的能带图和外量子效率光[30]；(d)器件 ITO/TAPC/PbPc/SubPc∶C_{70}/C_{70}/C_{70}∶MoO_3/BCP/Al 在不同偏压下的外量子效率谱[31]

2023 年，Guo 等[31]使用近红外光敏材料 PbPc 和 C_{70} 作为有源层，制备了 PbPC∶C_{70} 体异质结和 PbPc/C_{70} 平面异质结器件。研究发现，PbPC∶C_{70} 体异质结形成的三斜相 PbPc 分子对近红外光有较强的吸收，而且利用吸收光谱互补 PbPc 和 SubPc 以及平面异质结/体异质结结构，成功实现了在 300～1 000 nm 的平坦全色 OPMD，如图 5(d)所示。在−8 V 反向偏压下，在整个光谱响应范围内器件的外量子效率超过 1 000%，在近红外区域超过 6 000%，器件的比探测率大于 10^{12} Jones，表明器件对弱近红外光信号具有良好的探测能力。研究发现，基于该有源层制备的柔性全色 OPMD 在检测人体脉搏信号方面具有超高的灵敏度和准确性，表明

该器件在可穿戴电子和生物电子领域具有巨大的应用潜力。

2.2 基于半导体材料的宽带 OPMD

根据禁带宽度，半导体材料可分为宽带隙和窄带隙半导体。宽带隙半导体材料具有可调的能带结构、较低的热噪声水平和高灵敏度响应等特点，主要应用于发光二极管、固态照明和激光器等。窄带隙半导体材料具有较小的能隙，能在可见光和近红外光谱范围内吸收光子。将窄带隙半导体作为有源层的给体、受体或第三组分，可扩展活性层吸收光谱，实现宽响应有机光电倍增探测器[32-37]。

2015 年，Wang 等[32]将窄带隙聚合物 PTB7-Th 作为第三组分掺到 P3HT∶$PC_{71}BM$ 中，以 P3HT∶PTB7-Th∶$PC_{71}BM$(50∶50∶1，wt/wt/wt)为有源层的三元 OPMD，在－25 V 偏压下，在 625～750 nm 光谱范围内的最大外量子效率达到 38 000%，且表现出 320～800 nm 的宽光谱响应。2016 年，Wang 等[33]采用一种新型宽带隙半导体 DC-IDT2T 作为有源层的受体，制备了结构为 ITO/PEDOT∶PSS/P3HT∶DC-IDT2T(100∶1，wt/wt)/Al 的 OPMD。器件在－20 V 偏压、390 nm 波长光照下，表现出 28 000%的外量子效率和 390～750 nm 的宽光谱响应，如图 6(a)所示。研究发现，以 DC-IDT2T 为受体的器件比以 $PC_{71}BM$ 为受体的器件稳定性更好。这项工作解决了探测器在深紫外和近红外范围内光响应度低的问题，同时为拓宽广谱检测提供了新的思路。

2020 年，Yang 等[34]以宽带隙聚合物 PBDB-T 为给体、窄带隙小分子 Y6 为受体，制备了以 PBDB-T∶Y6(3∶100，wt/wt)为有源层的电子传输型 OPMD，器件结构如图 6(b)所示。其工作原理为，PBDB-T 和 Y6 的 HOMO 能级相差 0.32 eV，含量较少的 PBDB-T 在有源层中形成空穴陷阱。光照时，空穴陷阱被 PBDB-T/Y6 界面的光生空穴填充，界面能带弯曲，导致大量电子注入有源层。同时，注入的电子沿着有源层 LUMO 传输，最终被电极收集。器件在 1 V 偏压、350 nm 处获得了 18 000%的外量子效率，且表现出 320～950 nm 的宽带响应。这是由 Al 电极附近的受陷空穴分布决定的。另外，为解决界面受陷空穴易复合而导致器件在高压下不稳定的问题，该课题组将 n 型聚合物 PZ1 作为电子传输层，制备了以 PZ1 为空穴传输层的 OPMDs，在－8 V 偏压、350 nm 处实现了 2 300%的外量子效率。该器件能工作在双向偏压下，并覆盖 320～950 nm 的光谱响应范围。这项工作说明，通过调整电极附近受陷电荷的分布可实现宽带 OPMD。

2020 年，Liu 等[35]以超窄带非富勒烯材料 IEICO-4F 作为有源层受体，制备了结构为 ITO/PEDOT∶PSS/PBDB-T∶IEICO-4F(100∶3，wt/wt)/Al 的宽带 OPMDs。器件的外量子效率光谱如图 6(c)所示，在－20 V 偏压下，在 675 和 850 nm 处分别表现出 1 350%和 400%的外量子效率。其倍增机理是，由于 PBDB-T 和 IEICO-4F 的 LUMO 能级存在能级差，有源层中含量较少的 IEICO-4F 被 PBDB-T 包围形成孤立的电子陷阱，光生电子被陷阱俘获，引起界面能带弯曲，导致空穴隧穿注入。此外，通过调节有源层中 IEICO-4F 的比例，该器件实现了 310～850 nm 的光谱响应，这归因于 IEICO-4F 的强光子俘获。

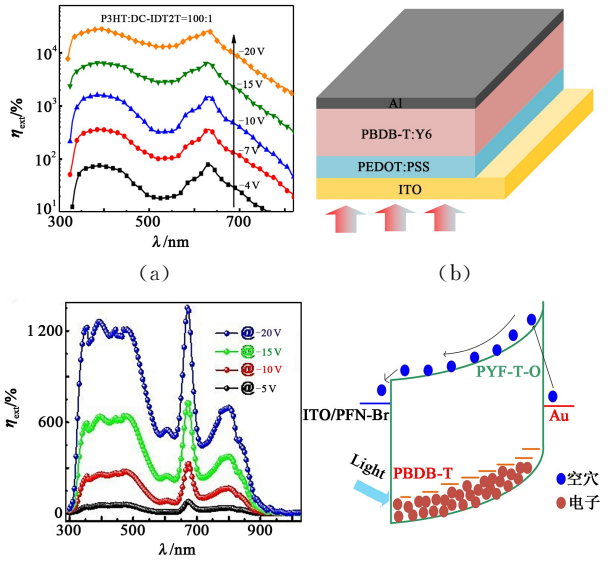


图 6 (a)器件 ITO/PEDOT∶PSS/P3HT∶DC-IDT2T/Al 在不同偏压下的外量子效率谱[33]；(b)器件 ITO/PEDOT∶PSS/PBDB-T∶Y6/Al 的结构示意图[34]；(c)器件 ITO/PEDOT∶PSS/PBDB-T∶IEICO-4F/Al 的外量子效率谱[35]；(d)器件 ITO/PFN-Br/PBDB-T∶PYF-T-o/LiF/Au 的原理示意图[37]

2021 年，Wang 等[36]将 PTB7-Th 和 IEICO 分别作为给体和受体，制备了活性层为 P3HT∶PTB7-Th∶IEICO∶$PC_{61}BM$(90∶10∶0.5∶0.5，wt/wt/wt/wt)的四元宽带 OPMD。该器件的外量子效率高达 773 000%，这说明将多种半导体材料掺

入活性层中制备多元体异质结，是提高宽带 OPMD 性能的一种有效途径，特别是在紫外和近红外弱光区域。

2022 年，Yang 等[37] 以 ITO/PFN-BR/PBDB-T∶PYFT-o(3∶100，wt/wt)/Au 为器件结构，制备了全聚合物宽带 OPMD。其中，有源层由宽禁带聚合物 PBDB-T(给体)和窄禁带聚合物 PYF-T-O(受体)构成。光照时，有源层中的光生空穴易被 PYF-T-o 包围的 PBDB-T 俘获，如图 6(d)所示。当施加偏压时，Au 电极附近俘获的空穴引起界面弯曲，电子将隧穿注入到活性层中，并沿着 PYF-T-o 形成的通道传输并被 ITO 电极收集。进一步地，为了优化 ITO 电极的电子隧穿注入和收集，该课题组选择超薄 LiF 作为修饰层来降低电子注入势垒。器件在 4 V 偏压、1 000 nm 处的外量子效率达到 18 000%，同时表现出覆盖 310～900 nm 的宽光谱响应。带有 LiF 层的器件在较小的正偏电压下可获得较高的外量子效率，并表现出良好的光电响应特性和弱光探测能力。该器件被成功地应用于光脉冲计数电路中的光学传感器中，表现出超高的灵敏度和实用性。

2.3　基于双有源层结构的宽带 OPMD

双有源层结构是指器件包含一层光吸收层和一层倍增层，探测器的光谱响应范围由吸收层决定，光电倍增效果由倍增层决定。其设计理念是通过将光电二极管和光电倍增探测器各自的优点结合起来。张福俊等在这方面做了大量的研究[38-41]。

2019 年，Zhang 等[38] 首次设计了双层宽带 OPMD，器件结构为 ITO/ZnO/PM6∶Y6(1∶1.5，wt/wt)/$PC_{71}BM$∶P3HT(100∶5，wt/wt)/Au，如图 7(a)所示。其中，PM6∶Y6 作为吸收层，$PC_{71}BM$∶P3HT 为光电倍增层。通过优化 PM6∶Y6 吸收层的掺杂比例和厚度，可有效抑制器件的暗电流，器件在 350～950 nm 表现出宽而平坦的光谱响应。倍增机理归因于，在光照条件下，入射光子被吸收层的 PM6 和 Y6 俘获，光生激子在 PM6/Y6 界面解离为光生电子和空穴，光生电子沿 Y6 形成的通道传输，然后被 ITO 电极收集，光生空穴在正向偏压下注入到倍增层中，被 $PC_{71}BM$/P3HT/$PC_{71}BM$ 形成的空穴陷阱俘获。P3HT 中靠近 Au 电极的受陷空穴会引起界面能带弯曲，导致电子从外部电路隧穿注入。最优双有源层宽带 OPMD 在 10 V 偏压下表现出 1 200%的外量子效率和 6.8×10^{12} Jones 的比探测率。同时，在 5 V 偏压、650 nm 光照下，最优双层宽带 OPMD 的线性动态范围达 158 dB。可见，双层结构是制备宽带 OPMDs 的一种新的策略。

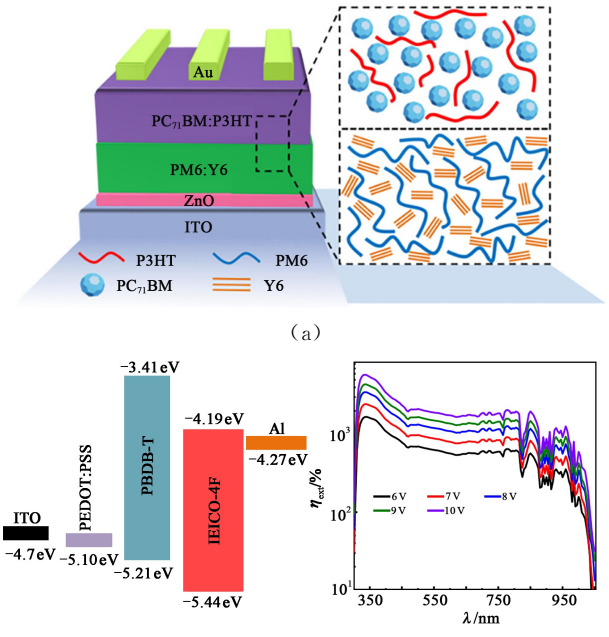


图 7　(a)双有源层器件 ITO/ZnO/PM6∶Y6/PC71BM∶P3HT/Au 结构示意图[38]；(b)器件 ITO/PEDOT∶PSS/IEICO-4F∶PBDB-T/Al 的能级图[39]；(c)器件 ITO/PFN-Br/PMBBDT∶PY3Se-2V(1∶1)/PC_71BM∶P3HT(100∶5)/MoO_3/Ag 的外量子效率谱[41]

2020 年，Liu 等[39] 制备了结构为 ITO/PEDOT∶PSS/IEICO-4F∶PBDB-T(1∶1，wt/wt)/IEICO-4F∶PBDB-T(3∶100，wt/wt)/Al 的双层宽带 OPMD，器件能级如图 7(b)所示。由于窄带隙非富勒烯受体 IEICO-4F 和聚合物给体 PBDB-T 在 IEICO-4F∶PBDB-T(3∶100，wt/wt)层中形成孤立的电子陷阱，器件的稳定性得到提高，在 310～930 nm 范围内表现出平坦的光谱响应和高的外量子效率。在−10 V 偏压下，器件在 810 nm 处的比探测率和响应度分别为 1.05×10^{12} Jones 和 0.94 A/W。

2021 年，该课题组以 ITO/ZnO/Active Layer/Au 为结构，制备了涵盖紫外-可见光-近红外光的双层宽带 OPMD[40]。有源层分别由 Y6-1O∶D18-Cl(1.6∶1，wt/wt)吸收层和 $PC_{71}BM$∶P3HT(100∶5，wt/wt)光电倍增层组成。器件在 300～1 000 nm 范围内表现出宽而平坦的吸收光谱，能涵盖光吸收层的吸收光谱范围，这主要是由 Au 电极附近

$PC_{71}BM$：P3HT 中受陷空穴的空间分布决定。空穴在正向偏压下迁移到 $PC_{71}BM$：P3HT 层中，光生空穴在正向偏压作用下迁移到 $PC_{71}BM$：P3HT 层中，大部分光生空穴被由 $PC_{71}BM$：P3HT 形成的陷阱俘获，引起界面能带弯曲，遂发生电子的隧穿注入，从而实现光电倍增。在 5 V 的电压下，器件在 360 nm 处的外量子效率最高达到 50 400%，最大比探测率达到 3×10^{12} Jones，且在 810 nm 处的线性动态范围达到 120 dB，表明双有源层宽带 OPMD 具有近红外区弱光检测的能力。

2022 年，Fan 等[41]制备了宽带 OPMD，器件结构为 ITO/PFN-BR/Active Layers/MoO_3/Ag。其中，有源层由吸收层 PMBBDT：PY3Se-2V(1：1，wt/wt)和倍增层 $PC_{71}BM$：P3HT(100：5，wt/wt)组成。器件的光谱响应由光电倍增层中靠近 Ag 电极的受陷空穴的分布决定，空穴主要源于吸收层中的光生空穴。通过优化吸收层厚度，可提高器件性能。在 10 V 偏压下，优化的器件在 300～1 050 nm 具有较宽的光谱响应，在 340 nm 处的外量子效率为 5 800%，比探测率为 3.78×10^{13} Jones，如图 7(c)所示。研究发现，在双有源层结构基础上，通过插入不同的滤光层(Optical Filter Layer)可控制吸收层的光场分布，实现具有紫光、红光和近红外光响应的 OPMD。这种方法为研制光谱响应可调的 OPMD 提供了一种全新的思路。

3 窄带 OPMD

具有高灵敏度的窄带有机光电倍增探测器在荧光显微镜、光谱学、元素分析等领域具有潜在的应用[42-45]。为实现器件的窄带响应，传统做法是将带通光学滤波器和宽带光电探测器结合使用，或使用具有窄带吸收的有机半导体材料作为有源层。但这些方法均存在缺陷。对于第一种方法，制备的窄带 OPMD 光响应度低且设计复杂、制备成本高；对于第二种方法，仅对紫外光响应有效，并不能有效检测任意波长的光信号。因此，需采用其他方法来实现高性能窄带 OPMD。

得益于先进的材料合成技术，具有窄的半高全宽(Full Width at Half Maximum，FWHM)、高外量子效率、高抑制比和低暗电流的窄带 OPMD 成为研究热点，并提出了新的策略来制备高性能的窄带 OPMD。例如，基于体异质结器件结构的电荷注入窄化(Charge Injection Narrowing，CIN)[42]、基于体异质结结构的电荷收集窄化(Charge Collection Narrowing，CCN)[43]和基于平面异质结(Planar Heterojunction，PHJ)结构的激子解离窄化(Exciton Dissociation Narrowing，EDN)[44]。

2015 年，Armin 等[43]首次提出了电荷收集窄化的概念，即不同波长的光在活性层中具有不同的穿透深度，从而产生不同的电荷收集效率，窄带光电探测器工作原理如图 8(a)所示。将此概念引入 OPMD 中，通过使用厚的活性层薄膜，操纵内部量子效率，成功实现了器件的光谱选择性探测。这是在不使用滤光片的情况下，首次实现半高全宽低于 100 nm 的可见盲红色和近红外窄带 OPMD，但该器件是以牺牲电荷收集效率为代价实现的，因此器件的响应度偏低。

2016 年，Shen 等[45]在 Armin 的方法上，通过向 P3HT：$PC_{61}BM$ 体异质结有源层掺入 CdTe QD，实现了无带通滤波器的窄带 OPMD。测量不同反向偏压下的外量子效率，器件在 650～800 nm 之间表现出窄带响应，且位于厚有源层的吸收截止边缘处。在 −6 V 偏压和 660 nm 光照射下，器件的外量子效率约为 200%，比不含 CdTe QD 探测器的外量子效率高出 20 倍，且半峰全宽大于 100 nm。器件性能的改善归因于陷阱诱导的二次空穴注入。这种高灵敏度的红光探测器在化学和生物检测中具有广阔的应用前景。

2016 年，Shen 等[46]通过在有源层中添加 PbS QD 来实现光电导增益，制备了一种无滤光片、灵敏度高、可见盲和窄带近红外的 OPMD，器件结构为 ITO/SnO_2/PEIE/PDTP-DFBT：PbS：$PC_{71}BM$/MoO_3/Ag。添加的 PbS QD 具有很强的空穴俘获能力。在光照下，在阳极附近产生的部分光生空穴被离散的 PbS QD 俘获，阳极附近堆积的空穴使 PDTP-DFBT 的 HOMO 能级上移，导致能带向上弯曲、肖特基势垒变薄，在反向偏压作用下，电子从阳极隧穿到有源层。在有源层吸收截止边缘处，器件表现出半高全宽小于 50 nm 的窄带响应，且在 890 nm 处的外量子效率峰值为 183%，如图 8(b)所示，可见光抑制比大于 100，与未掺杂 PbS QD 的器件相比提高了 10 倍以上。尽管 PbS QD 的引入使器件的响应度和可见光抑制比均提高了一个数量级且没有增加额外的噪声，但探测器的半高全宽会受到长波范围内引入的量子点吸收的限制。因此，器件的稳定性和重复性需进一步提高。

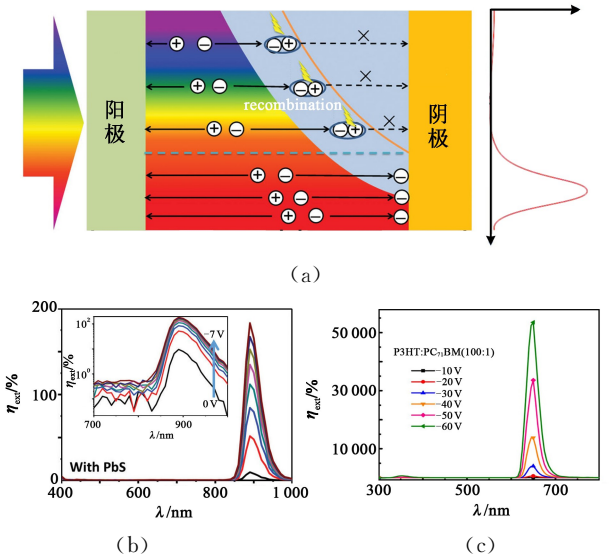


图 8　(a)窄带光电探测器工作原理图[45]；(b)器件 ITO/SnO_2/PEIE/PDTP-DFBT：PbS：$PC_{71}BM$/MoO_3/Ag 有 PbS QDs 陷阱的 EQE 光谱，其中插图为对数坐标下的 EQE 光谱[46]；(c)器件 ITO/PEDOT：PSS/P3HT：$PC_{61}BM$(100：1)/Al 工作在不同偏压下的 EQE 光谱[42]

2017 年，Zhang 等[42]以 ITO/PEDOT：PSS/P3HT：$PC_{71}BM$(100：1，wt/wt)/Al 为器件结构，通过调节 Al 电极附近光生电子的分布，实现了无滤光片窄带 OPMD。当有源层厚度为 2.5 μm、偏置电压为－60 V 时，如图 8(c)所示，器件的最大外量子效率和抑制比分别达到 53 500%和 2 020，半高全宽保持在 30 nm 以下，具有很好的稳定性。小的半高全宽归因于器件含有少量的 $PC_{71}BM$ 和尖锐的吸收边。

2017 年，Zhang 等[47]制备了结构为 ITO/PFN-OX/P3HT：$PC_{61}BM$(100：1，wt/wt)/Al 的窄带 OPMD，器件结构如图 9(a)所示。在不同有源层厚度下，器件呈现出可调的响应窗口和双向偏压下的光电倍增现象。该器件在正向偏压作用下表现出 U 型的窄带响应窗口，在反向偏压下表现出单一的窄带响应窗口，如图 9(b)所示。随着有源层厚度的增加，器件的外量子效率光谱出现红移。这是因为 ITO/PFN-OX 电极附近 $PC_{61}BM$ 中俘获的电子密度的不同。对于有源层厚度为 4.0 μm 的窄带 OPMD，在－60 V 偏压下、665 nm 处的外量子效率达到 1 640%，响应窗口的半高全宽小于 30 nm。研究表明，改变有源层厚度或偏置电压极性可实现窄带 OPMD。该探测器在特定波长检测方面具有应用潜力，但需进一步降低反向偏压，以满足实际应用要求。

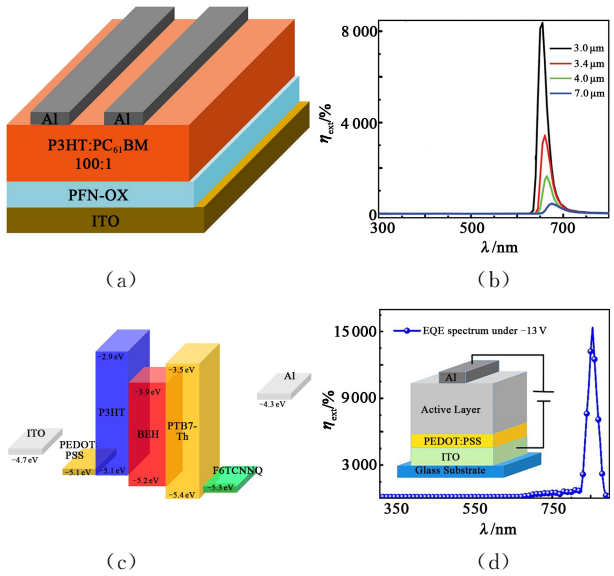


图 9　(a,b)器件 ITO/PFN-OX/P3HT：$PC_{61}BM$(100：1)/Al 的结构示意图和在－60 V 下的外量子效率谱[47]；(c,d)器件 ITO/PEDOT：PSS/P3HT：PTB7-Th：BEH/F6TCNNQ/Al 的能级图和外量子效率谱，其中插图为器件结构图[48]

2021 年，Niu 等[48]首次基于界面陷阱诱导电荷注入窄化的概念，采用聚合物材料 P3HT 和 PTB7-Th 作为给体，小分子 Bod Ethex-Hex(BEH)作为受体，在 ITO/PEDOT：PSS/Active Layers/Al 器件结构中实现了超窄带近红外 OPMD。以 P3HT：BEH 为有源层的窄带 OPMD 在 850 nm 处存在一个较窄的响应峰，半峰宽为 27 nm，在 650～800 nm 范围内有较弱的光谱响应，这主要是由 Al 电极附近受陷电子的分布决定的。为提高器件性能，使用 F6TCNNQ 小分子作为固体添加剂优化了聚合物分子排列，器件能级如图 9(c)所示。最终掺入 0.02wt%的 F6TCNNQ，在－13 V 偏压和 850 nm 光照下，器件获得 29 700%的外量子效率。表明掺杂少量的 F6TCNNQ 可在有源层中形成更多深能级的电子陷阱，由此俘获更多的光生电子，引起界面能带进一步弯曲，提高空穴隧穿注入效率。进一步地，将窄带隙材料 PTB7-Th 掺入到有源层中，制备了以 P3HT：PTB7-Th：BEH(100：0.5：3，wt/wt/wt)为有源层的三元窄带 OPMD，如图 9(d)所示。在－13 V 偏压下，在 850 nm 处表现出 15 300%的外量子效率和 800～900 nm 的超窄光谱响应范围。器件的半高全宽为 27 nm，且外量子效率谱形状在

不同的外加电压下保持不变。

2021 年，Chen 等[49]基于分步成膜法，制备了结构为 ITO/PEDOT/P3HT/PCBM/Al 的器件。通过改变 PCBM 厚度并利用热退火工艺，优化了界面电子陷阱浓度分布，器件的外量子效率得到了进一步提升。研究发现，当 PCBM 浓度为 2 mg/ml 时，在－60 V 的反偏压下，器件的外量子效率达到 68 470.9%，半高全宽保持在 30 nm 以内，具有良好的窄带响应。尽管基于 CIN 概念的窄带 OPD 研究取得了一定进展，但器件仍存在响应度低的问题，且大部分窄带 OPMD 的响应峰位于可见光或近红外光区域，在紫外光区域仍存在挑战。

2021 年，Ma 等[50]使用真空蒸镀方法，制备了结构为 ITO/TAPC：C_{60}（50：1，wt/wt）/Al 的超高增益可见盲紫外窄响应 OPMD。在光照下，C_{60} 作为电子陷阱俘获光生电子，导致能带弯曲和界面势垒变窄，从而帮助空穴隧穿注入形成倍增效应。器件在不同偏压下的外量子效率谱如图 10（a）所示，在 300～370 nm 范围内表现出强烈的紫外选择性光响应，半高全宽约为 36 nm，紫外/可见光抑制比约为 620。优化的可见盲紫外 OPMD 在－14 V 偏压和 335 nm 处表现出 1 080 000 的超高外量子效率和 1.28×10^{14} Jones 的比探测率，而且采用不同的宽带隙有机半导体材料制备的器件，均表现出良好的紫外窄带响应特性，具有普适性。此外，基于 PET 衬底的柔性可见盲紫外 OPMD 与柔性 OLED 集成在一起，所制造的可穿戴的紫外光监测器无需外部电流放大器即可检测到微弱紫外光。基于此结构制备的具有超高光响应的可见盲紫外 OPMD，大幅简化了制备工艺，降低了生产成本，在大面积柔性器件领域具有广阔的应用前景。

近年来研究发现，在有源层中引入一层光场调节（Optical Field Adjusting，OFA）层和一层光电倍增层，可实现可调谐光谱响应的窄带 OPMD。采用不同的工艺制备 OFA 层，窄带 OPMD 的性能得到了进一步提升。

2021 年，Zhao 等[51]采用转移印刷技术，制备了结构为 ITO/PEDOT：PSS/P3HT：P-TPD（9：2，wt/wt）/ P3HT：$PC_{71}BM$（50：1，wt/wt）/Al 的双有源层窄带 OPMD。其中，P3HT 为 OFA 层，P3HT：$PC_{71}BM$（50：1，wt/wt）为光电倍增层。通过调整 OFA 层厚度优化界面陷阱电子的分布和密度，可调整器件的外量子效率和光谱响应范围。研究发现，以 2.5 μm 厚的 P3HT 为 OFA 层的窄带 OPMD 在 350 和 660 nm 附近表现出两个窄峰，偏压为－20 V 时对应的外量子效率分别为 180%和 760%。另外，采用 P3HT：P-TPD（9：2，wt/wt，2.5 μm）作为 OFA 层，可优化器件在 660 nm 附近的单峰，将其外量子效率从 760%提高到 1 120%，P-TPD 器件更高的外量子效率归因于 Al 电极附近电子陷阱密度的增加和空穴迁移率的改善。优化后的窄带 OPMD 随着偏压的增加始终保持窄带响应特性如图 10（b）所示。器件在－50 V 偏压下获得 6 280%的外量子效率、34 nm 的半高全宽和超过 150 dB 的线性动态范围。基于该方法制备的窄带 OPMD 作为传感像素，无需任何前置电流放大器，即可获得分辨率较好、对比度较高的图像，显示出窄带 OPMD 良好的成像功能。

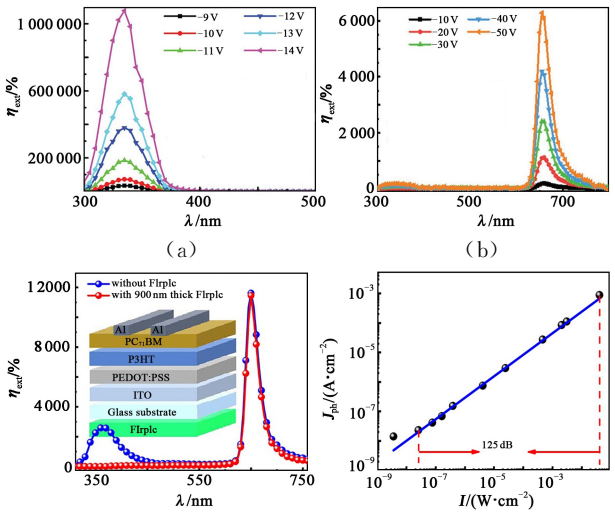


图 10 （a）器件 ITO/TAPC：C_{60}/Al 在不同偏压下的外量子效率谱[50]；（b）器件 ITO/PEDOT：PSS/P3HT：P-TPD/P3HT：$PC_{71}BM$/Al 在不同偏压下的外量子效率谱[51]；（c，d）器件 Flpic/ITO/PEDOT：PSS/P3HT/$PC_{71}BM$/Al 的外量子效率谱，其中插图为器件结构图和在－15 V 偏压下的 LDR[58]

2021 年，Zhang 等[52]提出了一种利用磷光材料 FIrpic 作为 OFA 层的策略。首先，基于 CIN 概念用旋涂法制备平面 P3HT/$PC_{71}BM$ 层作为有源层，实现了窄带 OPMD。较少的 $PC_{71}BM$ 能穿透到 P3HT 层表面形成孤立的电子陷阱，器件在 650 和 360 nm 处表现出两个窄响应峰，抑制比为 4。然后，为缩小器件的光谱响应范围，采用磷光材料 FIrpic 作为覆盖在玻璃基板上的 OFA 层，显著抑制了器件在 360 nm 处的光谱响应，并且对长波范围

内的窄带响应无影响。器件的外量子效率谱如图 10(c)所示，对于具有 900 nm 厚的 FIrpic 层的窄带 OPMD，在 650 nm 处的外量子效率随着反向偏压的增大而提高，在－30 V 偏压条件下，650 nm 处的最大外量子效率为 11 000%，并且 η_{ext}(650 nm)/η_{ext}(360 nm)抑制比增加到 2 800。在－15 V 偏压下，器件表现出如图 10(d)所示的 125 dB 的线性动态范围和 4.68×10^{12} Jones 的比探测率，表明器件具有检测长波长范围内弱光的能力。

2022 年，Zhang 等[53]以 ITO/PEDOT：PSS/OFA Layer/$PC_{71}BM$/Al 为器件结构，制备了具有不同 OFA 层且无滤光片的窄带平面异质结 OPMD。其中，$PC_{71}BM$ 充当电子陷阱俘获光生电子，辅助空穴隧穿注入。基于 P3HT/$PC_{71}BM$ 的 OPMD 在－20 V 偏压下表现出窄带响应，半高全宽为 32 nm，外量子效率为 1 700%。如图 11(a)所示，采用转移矩阵法模拟器件的光场分布，发现 650 nm 光可穿透整个 OFA 层并被 $PC_{71}BM$ 层俘获，实现光响应。最终，基于平面异质结器件的外量子效率是基于体异质结器件的 2 倍。

2022 年，Zhou 等[54]提出了一种将法布里-珀罗谐振腔(Fabry-Pérot Cavity)与 OPMD 耦合来实现紫外窄带响应 OPMD 的策略，结构如图 11(b)所示。其中，P3HT：$PC_{61}BM$(100：1，wt/wt)为活性层，具有紫外光谱选择性的 Ag/LiF/Ag 作为光学微腔。由于 Al 电极附近的光生电子分布由光学微腔、ITO 电极的透射光谱以及有源层的吸收共同决定，通过调节间隔层(LiF)和镜层(Ag)的厚度可精确控制光学微腔的透射光谱。调节 Al 电极附近的光生电子分布，可优化与光学耦合 OPMD 的外量子效率谱，如图 11(c)所示。当间隔层和镜层的厚度均为 50 nm 时，器件与光学微腔相耦合在 300～450 nm 范围内很好地保持窄带光谱响应。该研究表明，OPMD 与光学微腔相结合是实现紫外窄带响应 OPMD 新的一种有效办法。

2023 年，Cui 等[55]基于 CIN 效应，在 PEDOT：PSS 和 P3HT：$PC_{70}BM$(100：1，wt/wt)有源层之间引入一层 0.8 nm 厚的 Al_2O_3 界面层，实现了高灵敏度、无滤波的窄带 OPMD，器件结构如图 11(d)所示。其中 Al_2O_3 界面层采用原子沉积法制备。结果表明，Al_2O_3 界面层不仅提高了 PEDOT：PSS 的功函数，抑制了暗电流，还能有效阻止 PEDOT：PSS 和有源层之间的界面化学反应。具有 Al_2O_3 界面修饰层的器件，在 60 V 正向偏压下，表现出以 650 nm 为中心的窄带响应，半高全宽约为 440 nm，该器件具有出色的弱光成像能力。

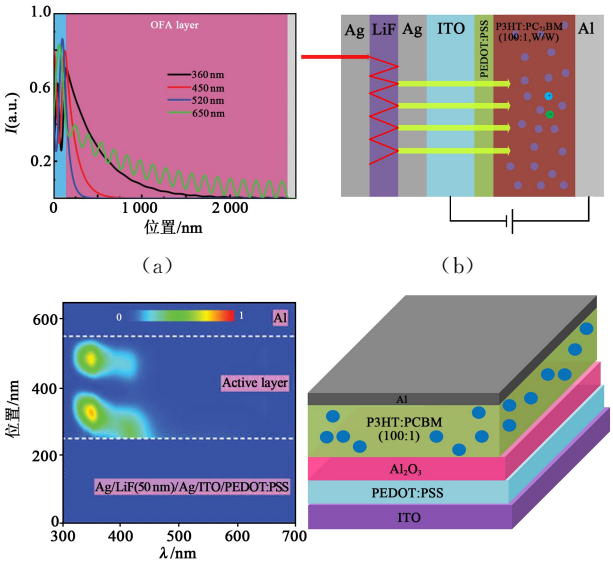


图 11　(a)器件 ITO/PEDOT：PSS/OFA layer/$PC_{71}BM$/Al 在不同入射光波长的穿透深度图[53]；(b)器件 Ag/LiF/Ag/ITO/PEDOT：PSS/P3HT：$PC_{71}BM$/Al 与光学微腔耦合的结构示意图；(c)与光学微腔耦合的 OPMD 有源层中的光生电子分布[54]；(d)器件 ITO/PEDOT：PSS/Al_2O_3/P3HT：$PC_{70}BM$(100：1)/Al 的结构示意图

4　结论与展望

本文从材料选择、器件结构设计和制造工艺等方面，总结了实现宽带和窄带有机光电倍增探测器的各种策略。

宽带 OPMD 在光通信、光谱分析和成像等领域具有潜在的应用价值。研究人员采用纳米光敏材料或不同带隙的半导体材料，制备了一系列宽带 OPMD，并对其结构进行了优化改进，探测器的光响应度、响应速度、光敏特性和外量子效率均得到提高。同时，器件的光谱响应范围从紫外扩展到红外，有利于 OPMD 的实际应用。窄带 OPMD 具有较窄的光谱响应范围，可应用于分辨率高和噪声低的场景中，如医学诊断、生物分析和材料传感等场景。当前，实现特定波长检测的窄带 OPMD 的方法主要有基于 CIN 概念调控载流子电场分布、采用双有源层结构或者光学微腔。

宽带和窄带响应有机光电倍增探测器的研究取得了显著的进展，但仍面临一些挑战。首先，在材料

方面，有机半导体材料对水和氧非常敏感，这将导致器件稳定性变差。因此，需要寻找更加稳定的材料或者开发有机器件封装技术，保护敏感部件免受外部环境影响。其次，在设计方面，虽然高性能有机光电倍增探测器已经在实验室中取得了令人鼓舞的成果，但其商业化仍然面临挑战，实验室制备的探测器需要进一步优化和工程化，以满足商用要求。此外，制备工艺的标准化也需要投入更多的研究工作，以保证大规模制造的可行性和一致性。最后，在器件集成方面，小型化和多功能化的需求正日益增加。有机光电倍增探测器需要更小型化的设计，以适应各种应用场景，如便携式设备、生物医学传感和通信系统。同时，多功能化的设计也变得越来越重要，以满足诸如光通信、太阳能电池等用途。

随着材料科学和纳米技术的发展，未来有机光电倍增探测器的研究将集中在提高光电性能、稳定性和集成度等方面，以满足不同领域的应用需求。

参考文献：

[1] Kim K Y, Yoon S H, Kim I K, et al. Flexible narrowband organic photodiode with high selectivity in color detection[J]. Nanotechnol., 2019, 30(43): 435203.

[2] Cao G Q, Wang F, Peng M, et al.. Multicolor broadband and fast photodetector based on InGaAs-insulator-graphene hybrid heterostructure[J]. Advanced Electronic Materials, 2020, 6(3): 1901007.

[3] 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.

[4] Liu X D, Lin Y W, Liao Y J, et al. Recent advances in organic near-infrared photodiodes [J]. J. of Materials Chemistry C, 2018, 6(14): 3499-3513.

[5] Miao J L, Zhang F J. Recent progress on photomultiplication type organic photodetectors[J]. Laser & Photonics Reviews, 2019, 13(2): 1800204.

[6] Ren H, Chen J D, Li Y Q, et al. Recent progress in organic photodetectors and their applications[J]. Adv. Science, 2021, 8(1): 2002418.

[7] Yang K X, Wang J, Zhao Z J, et al. Smart strategy: Transparent hole-transporting polymer as a regulator to optimize photomultiplication-type polymer photodetectors[J]. ACS Appl. Materials & Interfaces, 2021, 13(18): 21565-21572.

[8] Baeg K J, Binda M, Natali D, et al. Organic light detectors: photodiodes and phototransistors[J]. Advanced Materials., 2013, 25(31): 4267-4295.

[9] Zhao Z J, Li C L, Shen L, et al. Photomultiplication type organic photodetectors based on electron tunneling injection [J]. Nanoscale, 2020, 12(2): 1091-1099.

[10] Kim K Y, Yoon S H, Kim I K, et al. Flexible narrowband organic photodiode with high selectivity in color detection[J]. Nanotechnol., 2019, 30(43): 435203.

[11] Miao J L, Zhang F J. Recent progress on photomultiplication type organic photodetectors[J]. Laser & Photonics Reviews, 2019, 13(2): 1800204.

[12] Xiao Z, Xu H T, Liang W Y, et al. Effective film surface treatment for improving external quantum efficiency of photomultiplication type organic photodetector [J]. High Performance Polymers, 2021, 33(9): 1093-1105.

[13] Yang K X, Wang J, Zhao Z J, et al. Smart strategy: Transparent hole-transporting polymer as a regulator to optimize photomultiplication-type polymer photodetectors [J]. ACS Appl. Materials & Interfaces, 2021, 13(18): 21565-21572.

[14] Wang Y Z, Kublitski J, Xing S, et al. Narrowband organic photodetectors-towards miniaturized, spectroscopic sensing [J]. Materials Horizons, 2022, 9(1): 220-251.

[15] Zhao Z J, Xu C Y, Ma Y, et al. Ultraviolet narrowband photomultiplication type organic photodetectors with Fabry-Pérot resonator architecture [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(29): 2203606.

[16] Kim J H, Liess A, Stolte M, et al. An efficient narrowband near-infrared at 1 040 nm organic photodetector realized by intermolecular charge transfer mediated coupling based on a squaraine dye [J]. Advanced Materials, 2021, 33(26): 2100582.

[17] Liu J S, Jiang J Z, Wang S P, et al. Fast response organic tandem photodetector for visible and near-infrared digital optical communications[J]. Small, 2021, 17(43): 2101316.

[18] Shi L, Liang Q, Wang W, et al. Research progress in organic photomultiplication photodetectors [J]. Nanomaterials, 2018, 8(9): 713.

[19] Hiramoto M, Imahigashi T, Yokoyama M. Photocurrent multiplication in organic pigment films [J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 64(2): 187-189.

[20] Chen F C, Chien S C, Cious G L. Highly sensitive, low-voltage, organic photomultiple photodetectors exhibiting broadband response[J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 97(10): 103301.

[21] Huang J S, Guo F W, Yang B, et al. A nanocomposite ultraviolet photodetector based on interfacial trap-controlled charge injection [J]. Nature Nanotechnol., 2012, 7(12): 798-802.

[22] Chuang S T, Chien S C, Chen F C. Extended spectral response in organic photomultiple photodetectors using multiple near-infrared dopants [J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 100(1): 013309.

[23] Hammond W T, Xue J G. Organic heterojunction

photodiodes exhibiting low voltage, imaging-speed photocurrent gain[J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 97(7): 073302.

[24] Luo X, Lv W L, Du L L, et al. Insight into trap state dynamics for exploiting current multiplication in organic photodetectors[J]. Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Lett., 2016, 10(6): 485-492.

[25] Kublitski J, Fischer A, Xing S, et al. Enhancing sub-bandgap external quantum efficiency by photomultiplication for narrowband organic near-infrared photodetectors[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4259.

[26] Fang Y J, Guo F W, Xiao Z G, et al. Large gain, low noise nanocomposite ultraviolet photodetectors with a linear dynamic range of 120 dB[J]. Advanced Optical Materials, 2014, 2(4): 348-353.

[27] Wei H T, Fang Y J, Yuan Y B, et al. Trap engineering of CdTe nanoparticle for high gain, fast response, and low noise P3HT∶CdTe nanocomposite photodetectors[J]. Advanced Materials, 2015, 27(34): 4975-4981.

[28] Shen L, Fang Y J, Dong Q F, et al. Improving the sensitivity of a near-infrared nanocomposite photodetector by enhancing trap induced hole injection[J]. Appl. Phys. Lett., 2015, 106(2): 023301.

[29] Dong R, Bi C, Dong Q F, et al. An ultraviolet-to-NIR broad spectral nanocomposite photodetector with gain[J]. Advanced Optical Materials, 2014, 2(6): 549-554.

[30] Zhu T, Zheng L Y, Yao X, et al. Ultrasensitive solution-processed broadband PbSe photodetectors through photomultiplication effect[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11(9): 9205-9212.

[31] Guo D C, Yang L Q, Li J, et al. Panchromatic photomultiplication-type organic photodetectors with planar/bulk heterojunction structure[J]. Science China Materials, 2022, 66(3): 1172-1179.

[32] Li L L, Zhang F J, Wang W B, et al. Trap-assisted photomultiplication polymer photodetectors obtaining an external quantum efficiency of 37,500%[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7(10): 5890-5897.

[33] Wang W B, Zhang F J, Bai H T, et al. Photomultiplication photodetectors with P3HT∶fullerene-free material as the active layers exhibiting a broad response[J]. Nanoscale, 2016, 8(10): 5578-5586.

[34] Yang K X, Wang J, Zhao Z J, et al. Ultraviolet to near-infrared broadband organic photodetectors with photomultiplication[J]. Organic Electronics, 2020, 83: 105739.

[35] Liu M, Miao J L, Wang J, et al. Broadband organic photodetectors exhibiting photomultiplication with a narrow bandgap non-fullerene acceptor as an electron trap[J]. J. of Materials Chemistry C, 2020, 8(29): 9854-9860.

[36] 王建彬，唐孝生，周　笔，等. 高性能宽带倍增型四元有机光电探测器[J]. 发光学报，2021，42(7)：1057-1064.
Wang J B, Tang X S, Zhou B, et al. High performance broadband photomultiplication-type quaternary organic photodetectors[J]. J. of Luminescence, 2021, 42(7): 1057-1064.

[37] Yang K X, Zhao Z J, Liu M, et al. Highly sensitive broadband photomultiplication type all-polymer photodetectors and their applications in optical pulse counting[J]. J. of Materials Chemistry C, 2022, 10(30): 10888-10894.

[38] Zhao Z J, Wang J, Xu C Y, et al. Photomultiplication type broad response organic photodetectors with one absorber layer and one multiplication layer[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2020, 11(2): 366-373.

[39] Liu M Y, Wang J, Yang K X, et al. Broadband photomultiplication organic photodetectors[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2021, 23(4): 2923-2929.

[40] Liu M, Wang J, Yang K X, et al. Highly sensitive, broadband organic photomultiplication-type photodetectors covering UV-Vis-NIR[J]. J. Mater. Chem. C, 2021, 9(19): 6357-6364.

[41] Liu M, Fan Q P, Wang J, et al. Double-layered strategy for broadband photomultiplication-type organic photodetectors and achieving narrowband response in violet, red, and near-infrared light[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2022, 14(40): 45636-45643.

[42] Wang W B, Zhang F J, Du M D, et al. Highly narrowband photomultiplication type organic photodetectors[J]. Nano Lett., 2017, 17(3): 1995-2002.

[43] Armin A, Vuuren R D J-V, Kopidakis N, et al. Narrowband light detection via internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 6343.

[44] Xie B M, Xie R H, Zhang K, et al. Self-filtering narrowband high performance organic photodetectors enabled by manipulating localized Frenkel exciton dissociation[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2871.

[45] Shen L, Fang Y J, Wei H T, et al. A highly sensitive narrowband nanocomposite photodetector with gain[J]. Advanced Materials, 2016, 28(10): 2043-2048.

[46] Shen L, Zhang Y, Bai Y, et al. A filterless, visible-blind, narrow-band, and near-infrared photodetector with a gain[J]. Nanoscale, 2016, 8(26): 12990-12997.

[47] Miao J L, Zhang F U, Du M D, et al. Photomultiplication type narrowband organic photodetectors working at forward and reverse bias[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19(22): 14424-14430.

[48] Liu M, Wang J, Zhao Z J, et al. Ultra-narrow-band NIR photomultiplication organic photodetectors based on charge injection narrowing[J]. J. Phys. Chem. Lett., 2021, 12(11): 2937-2943.

[49] 王 成，张 弛，陈 琪，等. 倍增型窄带响应有机光电探测器的界面调控[J]. 化学学报，2021，79(8)：1030-1036.
Wang C，Zhang C，Chen Q，et al. Improving the photomultiplication in organic photodetectors with narrowband response by interfacial engineering[J]. Acta Chimica Sinica，2021，79(8)：1030-1036.

[50] Guo D C，Yang L Q，Zhao J C，et al. Visible-blind ultraviolet narrowband photomultiplication-type organic photodetector with an ultrahigh external quantum efficiency of over 1 000 000[J]. Mater. Horiz.，2021，8(8)：2293-2302.

[51] Zhao Z J，Liu M，Yang K X，et al. Highly sensitive narrowband photomultiplication-type organic photodetectors prepared by transfer-printed technology[J]. Advanced Functional Materials，2021，31(43)：2106009.

[52] Liu M，Yang K X，Zhao Z J，et al. Narrowband photomultiplication organic photodetectors by employing phosphorescent material as optical field adjusting layer[J]. The J. of Physical Chemistry C，2021，125(33)：18536-18542.

[53] Zhao Z J，Xu C Y，Ma Y，et al. Filter-free narrowband photomultiplication-type planar heterojunction organic photodetectors[J]. Advanced Functional Materials，2022，33(9)：2212149.

[54] Zhao Z J，Xu C Y，Ma Y，et al. Ultraviolet narrowband photomultiplication type organic photodetectors with Fabry-Pérot resonator architecture[J]. Advanced Functional Materials，2022，32(29)：2203606.

[55] Jiao J，Zhang Y，Shi L L，et al. High responsivity of narrowband photomultiplication organic photodetector via interfacial modification[J]. Advanced Optical Materials，2023，11(12)：2203132.

作者简介：

李 尧(1987—)，男，甘肃省武威市人，博士，副教授，硕士生导师，主要研究方向为功率半导体器件、有机半导体器件，以及光电子器件。