

综述

酞菁类化合物在有机光电探测领域的研究进展

李小龙^{1,2}, 王晨宇^{1,2}, 颜嘉豪¹, 库梦婷¹, 马永宁¹, 杨雨豪^{1,2*}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国轻工业轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 光电探测器因其探测波长的可调谐性、低成本制造、易与柔性/轻质器件兼容等优点, 在图像显示、光学通信、生物传感等前沿科技领域备受关注。酞菁类化合物具有窄而可调的光学带隙、优异的物理化学稳定性、较高的光生载流子效率等优点, 已在光电探测器核心功能层——光活性层中极具应用潜力, 成为近年来被重点研究的一类光敏材料。首先, 介绍了酞菁类化合物的结构、性质和分类; 然后, 简述了光电探测器的探测原理、器件基本结构和光电特性参数; 重点回顾并分析了不同类型酞菁化合物在光电探测器光活性层的制备、探测波长的调节、器件功能的整体优化等方面的研究进展和影响因素; 最后, 总结并展望了酞菁类化合物在有机光电探测领域未来的发展方向。

关键词: 光电探测器; 酞菁类化合物; 稳定性; 光活性层; 性能优化

中图分类号: O472+8; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)07-1307-13

Research progress of phthalocyanines in organic photodetectors

LI Xiaolong^{1,2}, WANG Chenyu^{1,2}, YAN Jiahao¹, KU Mengting¹,
MA Yongning¹, YANG Yuhao^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Chemical Additives for China National Light Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Organic photodetectors have attracted much attention in frontier science and technology fields such as image display, optical communication and biosensing due to their tunable detection wavelength, low-cost fabrication, and good compatibility with flexible/lightweight devices. As an important class of photosensitive materials, phthalocyanines have great application potential in the photoactive layer, the core functional layer of organic photodetectors, because of their narrow and tunable optical bandgap, excellent physicochemical stability and high photogenerated carrier efficiency. Herein, the structure, properties, and classification of phthalocyanines were firstly introduced. Next, the detection principle, basic structure and photoelectric properties of photodetectors were briefly described with emphasis on the research progress and influencing factors of different types of phthalocyanines in the preparation of photoactive layer, the regulation of detection wavelength and the global optimization of device performance. Finally, the development prospect of phthalocyanines in the field of organic photodetectors was discussed.

Key words: photodetectors; phthalocyanines; stability; photoactive layer; performance optimization

光电探测器是一种利用光生伏特效应对目标辐射光子转化成为电信号的器件, 对现代半导体工业的发展起着至关重要的作用。光电探测器按照核心功能层——光活性层组成材料的种类不同可分为有机

光电探测器(OPDs)和无机光电探测器。与无机光电探测器相比, OPDs具有材质轻、可柔性弯曲、易于加工和集成、生产成本低等优点, 在新一代的信息技术系统中有着很大的应用潜力^[1-3], 受到了越来越

收稿日期: 2021-12-26; 定用日期: 2022-02-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211321

基金项目: 国家自然科学基金(22008147); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2021JQ-533)

作者简介: 李小龙(1988—), 男, 副教授, E-mail: lixiaolong@sust.edu.cn。联系人: 杨雨豪(1986—), 男, 副教授, E-mail: yangyuhao@sust.edu.cn。

越多的科学工作者的青睐和重视。

OPDs 器件结构按入射光与载流子迁移方向之间的角度可分为垂直结构 (0° 或 180° , 图 1a) 和水平结构 (90° , 图 1b)。在两种器件结构中, 光活性层作为核心功能层, 其中的光敏材料的组成、结构和电子性质将直接影响器件的光电探测性能。酞菁类化合物由于具有低毒、光热稳定性好、载流子生成效率和迁移速率高等优点而作为性能优异的有机光敏材料^[4], 是目前有机光电探测领域的研究热点之一。

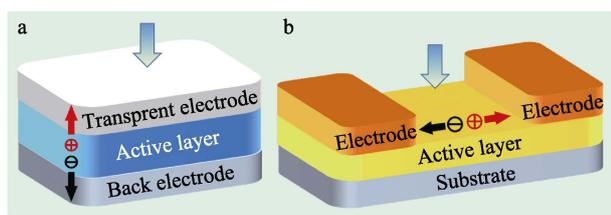


图 1 OPDs 结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of organic photodetector structure

本文综述了酞菁化合物的结构和性质、OPDs 的原理以及酞菁类化合物在有机光电探测领域的研究进展, 最后对酞菁类化合物在有机光电探测领域存在的问题及未来的发展方向进行了展望。

1 酞菁类化合物

酞菁化合物的产生起源于 1907 年的一次偶然事件, BRAUN 等^[5]在研究邻氰基苯甲酰胺化学性质时, 意外地合成出深蓝色的酞菁化合物。直到 20 世纪 30 年代, 酞菁类化合物才逐渐被人们所认知^[6-7]。最初, 酞菁类化合物多用于与颜料和染料相关的着色领域。随着现代高新技术的发展, 由于独特的光物理和光化学性质, 酞菁类化合物的应用研究领域逐渐由传统的印染行业向高新技术领域转变^[8-9]。

1.1 酞菁类化合物的结构

酞菁类化合物的分子结构如图 2 所示, 其可以看作是四氮杂卟啉的衍生物, 分子直径约为 $1.4 \text{ nm}^{[10]}$, 中心对角 N—N 的原子间距约为 $0.4 \text{ nm}^{[11]}$, 环内有一个直径约为 0.27 nm 的空腔, 能够与绝大多数金属及过渡金属配位^[12-13]。酞菁分子周边 4 个苯环上共有 16 个氢原子, 这些氢原子能够被多种原子或基团取代, 因此会衍生出各种不同的酞菁衍生物。截至目前, 科学家已合成 5000 多种不同结构的酞菁类化合物^[14-18]。

酞菁类化合物按照结构可分为无金属酞菁 (图 2a)、金属酞菁 (图 2b) 和取代酞菁 (图 2c)。无论哪种结构的酞菁类化合物, 其均为 18π 电子芳香性的共轭大环四吡咯化合物^[19-20], 整个酞菁环上电子

云分布相当均匀, 以致分子中的 4 个苯环几乎不会发生变形, 各 C—H 键的键长几乎相等。中心氮原子具有碱性, 可以接受两个质子生成二价正离子, 中心的 N—H 键具有酸性, 使用强碱会使其失去两个质子生成二价负离子。

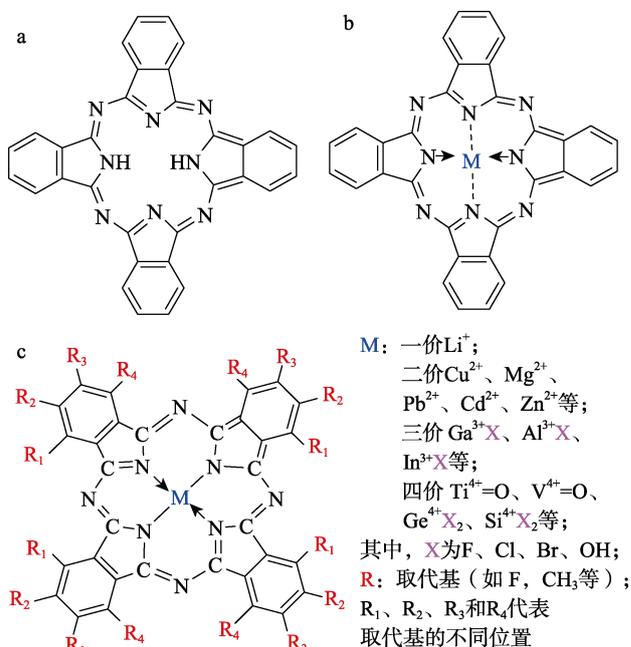


图 2 酞菁类化合物的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of structure of phthalocyanine compounds

1.2 酞菁类化合物的性质

酞菁类化合物刚性共面的分子主体结构、环周围丰富的取代位点以及环内空腔的强金属配位能力等特征赋予了酞菁类化合物许多优异的物理化学性质, 如窄而可调的光学带隙、良好的光热稳定性和化学稳定性^[21-24]。

研究发现, 根据酞菁类化合物中心金属离子、晶体结构以及颗粒大小的不同, 酞菁化合物的固体颜色也会发生变化。酞菁类化合物一般具有两个吸收带, 一个在 $300\sim 400 \text{ nm}$ 的近紫外区域 (S 带), 另一个在 $600\sim 900 \text{ nm}$ 可见光区域 (Q 带)^[25]。这两个吸收带分别对应于电子从基态跃迁到第二激发单重态 S_2 和第一激发单重态 S_1 ^[26]。

由于酞菁类化合物具有近乎平面的分子结构, 其晶体中相邻分子间的相互作用力很弱, 这种弱相互作用使不同的分子堆积方式具有相近的分子作用能, 分子堆积方式的变化使得酞菁类化合物具有同质多晶的性质。如图 3 所示, 酞菁铜 (CuPc) 主要有 α -、 β -、 γ -、 ϵ -型 4 种晶型, 酞菁氧钛 (TiOPc) 主要有 α -、 β -和 γ -型 3 种晶型。此外, 酞菁类化合物独特的结构还使其具有耐光、耐酸、耐碱和耐溶剂等特性^[27-28]。酞菁类化合物的热分解温度通常在

450 °C 以上, 几乎不溶于水, 并且在有机溶剂中的溶解度也很小, 但酞菁类化合物却可以溶解在冷的

浓硫酸中, 其溶解度与硫酸的浓度呈正相关, 利用该性质可对酞菁类化合物进行重结晶提纯^[29]。

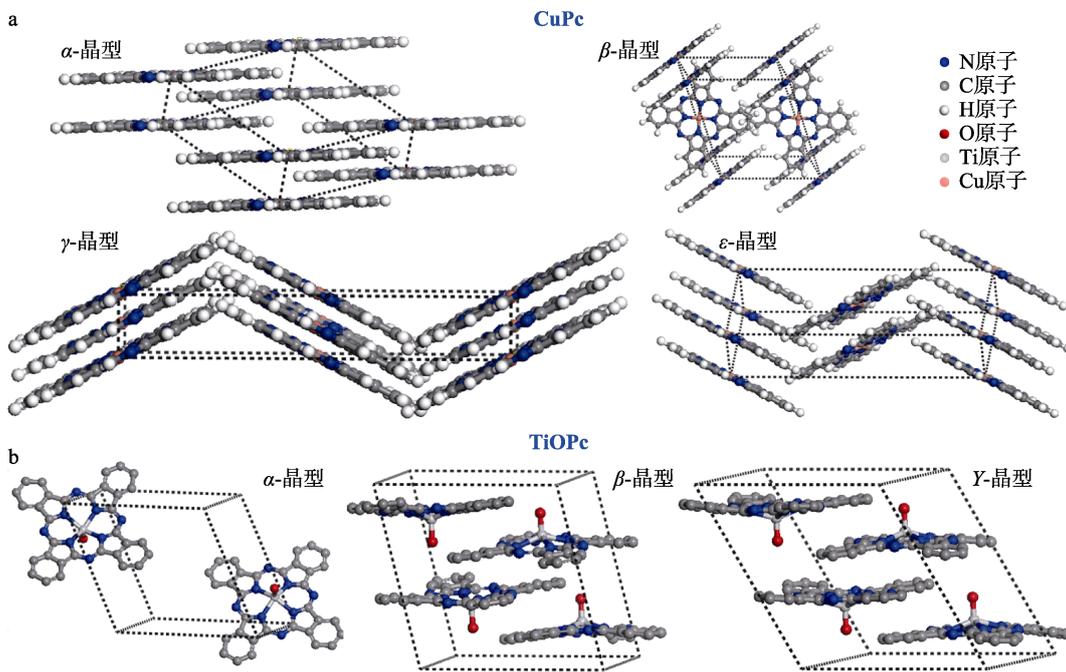


图 3 不同晶型 CuPc (a) 和 TiOPc (b) 晶胞内分子堆积图
Fig. 3 Molecular packing diagrams of CuPc (a) and TiOPc (b) with different crystal types

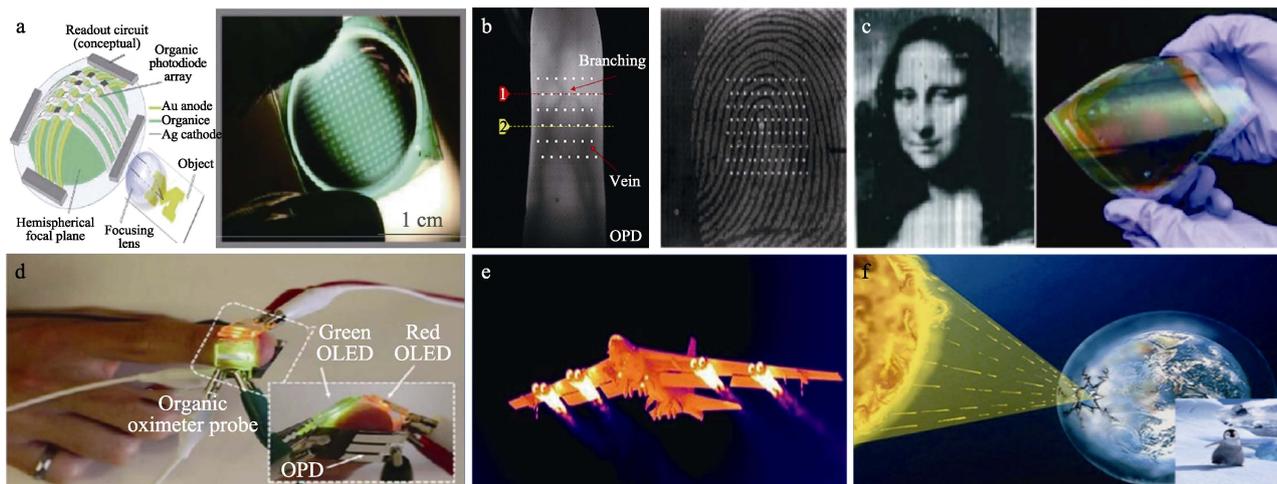
2 有机光电探测器

OPDs 是指以有机半导体作为光敏材料的光电探测器, 是一种非常重要且常见的光敏传感器, 可以根据入射光的强弱来调节输出电流大小^[30]。图 4

列出了 OPDs 在军事、国防科技、环境和国民的生产生活中的应用。

2.1 OPDs 的原理

OPDs 是基于光生伏特效应而制备的一类光电响应器件, 其工作原理如图 5 所示。

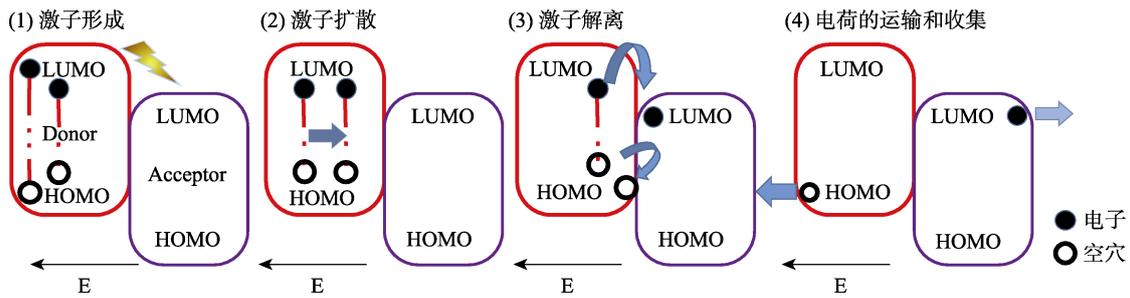


a—模仿人眼结构的图像检测器^[31]; b、c—柔性图像传感器^[32-33]; d—全有机脉搏血氧计传感器^[34]; e—红外制导^[35]; f—臭氧传感监测
图 4 基于 OPDs 的产品及其应用

Fig. 4 Products based on OPDs and their applications

OPDs 的光电信号的转换过程主要包括 4 个关键步骤^[36], 如图 5 所示。(1) 激子形成: 入射光子的能量超过给体材料的带隙产生光生激子; (2) 激子扩散: 光生激子扩散到给体/受体界面; (3) 激子

解离: 在外加电场的的作用下, 光生激子在界面处解离形成自由电子和空穴; (4) 电荷的运输和收集: 自由电子和空穴在外加电场的条件下各自传输至对应电极产生光电流响应信号。



注：HOMO 为最高占据分子轨道；LUMO 为最低未占分子轨道；E 为外加电场。

图 5 OPDs 的光电转换工作原理

Fig. 5 Working principle of photoelectric conversion of OPDs

2.2 OPDs 的性能参数

2.2.1 光响应度

光响应度又称为灵敏度和响应率,是衡量 OPDs 性能的重要参数之一。该参数反映了 OPDs 将光信号转换成电信号的能力,其计算公式如式(1)所示:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{inc}} = \frac{I_{light} - I_{dark}}{P_{inc}} \quad (1)$$

式中: R 为光响应度, A/W; I_{ph} 为 OPDs 在光照下输出的有效光电流, A; P_{inc} 为入射光功率, W; I_{light} 为光照时器件的输出电流, A; I_{dark} 为暗处时器件的输出电流, A。

2.2.2 外部量子效率

外部量子效率是当 OPDs 被光照射时,由光激发产生的电子数量占入射光的光子数量的百分数,公式如式(2)所示:

$$EQE/\% = \frac{(I_{light} - I_{dark})hc}{eP_{inc}\lambda_{peak}} \times 100 \quad (2)$$

式中: EQE 为外部量子效率, %; I_{light} 为光照时器件的输出电流, A; I_{dark} 为暗处时器件的输出电流, A。 h 为普朗克常量, $6.62607015 \times 10^{-34}$ J·s; c 为真空中光速, 3×10^8 m/s; e 为电子电量, 1.6×10^{-19} C; P_{inc} 为入射光功率, W; λ_{peak} 为入射光波长, m。

2.2.3 响应时间

响应时间描述了 OPDs 对输入光信号响应的快慢。OPDs 中激子的扩散和电荷被收集的过程要远远比产生光生激子和激子分离成电荷所需要的时间长,这些时间会大大影响 OPDs 的响应速率^[37-38]。优异的 OPDs 需要能够快速捕捉外界的光信号。响应时间分为上升时间 (τ_r) 以及下降时间 (τ_f), 其中, τ_r 是经入射光照射后 OPDs 所输出电信号从 10% 升至 90% 时所需的时间; τ_f 是关闭光源后 OPDs 所输出电信号从 90% 降至 10% 时所需的时间。

2.2.4 光/暗电流比

光/暗电流比是 OPDs 在光照和黑暗下电流的比值,公式如式(3)所示:

$$P = \frac{I_{light}}{I_{dark}} \quad (3)$$

式中: P 为光/暗电流比; I_{light} 为光照时的器件的输出电流, A; I_{dark} 为暗处时的器件的输出电流, A。

2.2.5 比探测率

比探测率是评价一个 OPDs 探测能力的重要的参数,与暗电流和光响应度有关,公式如式(4)所示:

$$D^* = R \sqrt{\frac{A}{2eI_{dark}}} \quad (4)$$

式中: D^* 为比探测率, $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ 或 Jones; R 为光响应度, A/W; I_{dark} 为暗处时器件的输出电流, A; e 为电子电量, 1.6×10^{-19} C。

综上所述,性能优异的 OPDs 不仅需要较高的光响应度、外部量子效率、光暗电流比和比探测率,还要有较低的响应时间和暗电流。

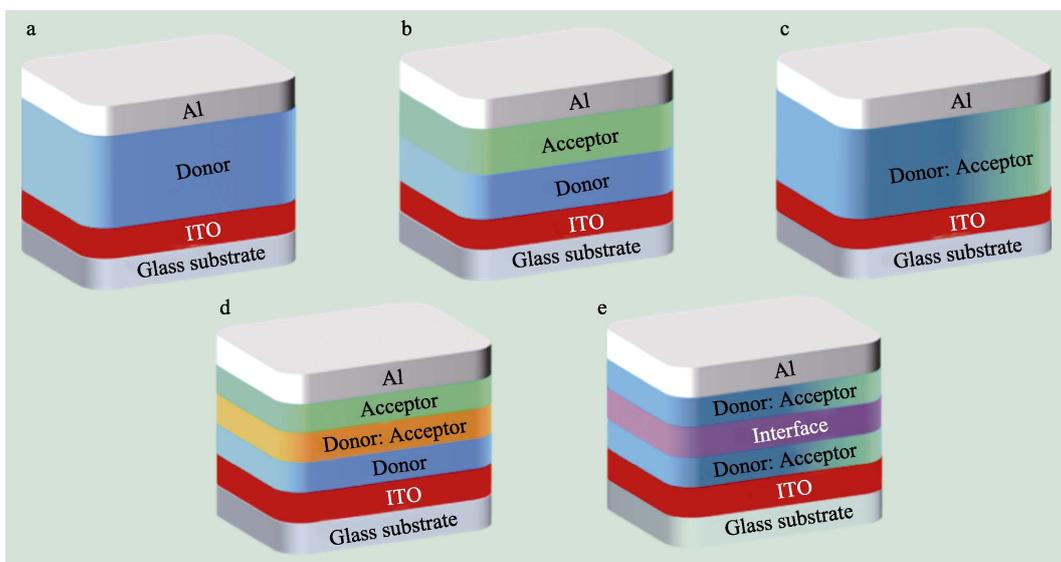
2.3 OPDs 的基本结构

OPDs 器件结构分为水平结构和垂直结构两类,其中,水平结构器件结构较为单一,通常为光活性层与两个欧姆接触的电极组成的具有水平对称性的横向结构,可以实现 >100% 的内量子效率 (IQE)^[39-40]。但是,水平结构器件一般暗电流偏高,并且光活性层上一般没有异质结,不存在内建电场来促进激子分离,所以水平结构器件的光响应速率通常慢于垂直结构器件^[41]。

与水平结构相比,垂直结构 OPDs 的细分结构较多(图 6),主要有单层垂直结构、平面异质结垂直结构、本体异质结垂直结构、平面/体相混合异质结垂直结构和叠层垂直结构 5 种。垂直结构器件的沟道长度可精确到纳米量级,能够在降低能耗的同时有效提高器件的探测性能和探测频率。此外,垂直结构 OPDs 制备方法简单,省去了利用光刻手段制备尺寸精细的源、漏电极的繁琐工作,从而使制备的垂直结构 OPDs 能够实现低功耗、低电压的输入控制高频率、大电流的输出。单层垂直结构器件(图 6a)作为基础的器件结构,具有结构简单、制作方便、成本低廉的优点,但其激子的解离效率较低,并且在同一种材料中传输的电子与空穴被复合的概率大大提高,导致其光电转换效率较低^[39,42]。平面异质结垂直结构 (PHJ) 器件(图 6b)的激子

在给体/受体材料的界面上发生分离, 激子分离后得到的空穴和电子在给体和受体材料中分别传输, 使复合发生的概率大大降低, 并且 PHJ 可以根据不同给体/受体材料之间的性质互补有效提高光生载流子的数量以及拓宽器件的光谱响应范围。本体异质结垂直结构 (BHJ) 器件 (图 6c) 是将给体材料与受体材料按一定比例均匀混合, 可以使平面异质结器件的吸光层厚度与激子扩散距离间的矛盾得以解决, 改善平面异质结接触面积少的缺点, 但其缺点是在 p 型和 n 型半导体材料混合后, 载流子迁移速

率下降, 导致器件探测性能劣化。平面/体相混合异质结垂直结构器件 (图 6d) 是将 PHJ 和 BHJ 相结合, 其优势十分显著, 同时具备 PHJ 器件载流子传输效率高和 BHJ 器件光生激子分离效率高的优点。叠层垂直结构器件 (图 6e) 一般由两个或多个的光响应器件单元以串联的方式制成, 根据不同光功能层光响应范围的差异, 将不同材料吸收范围互补, 达到拓宽器件光谱响应范围的目的, 但是叠层器件的制备工艺较为复杂且中间层材料和光活性材料较难选取, 限制了其在各个领域的广泛应用。



a—单层垂直结构; b—平面异质结垂直结构; c—本体异质结垂直结构; d—平面/体相混合异质结垂直结构; e—叠层垂直结构
图 6 垂直结构 OPDs 器件结构分类

Fig. 6 Device structure classification of OPDs with vertical structures

3 酞菁类化合物光电探测器的研究进展

酞菁类化合物是有机光敏材料中十分重要的一类^[43], 其丰富的结构变化和差异导致其具有较多的光谱响应波长, 光谱吸收主要集中在 600~900 nm 范围内的可见-近红外光区域。因此, 利用不同种类酞菁化合物的吸收峰位置的差异可制成不同探测波长的可见-近红外光电探测器, 在不同的光电响应器件领域中得到应用。

3.1 金属酞菁化合物

无取代基的金属酞菁化合物的光敏特性主要取决于在酞菁环内配位的金属原子的种类。因此, 可以通过改变酞菁环内配位的金属原子种类来调节材料自身的分子属性, 从而改变材料的光谱响应波长和光敏特性, 拓展金属酞菁化合物的应用。图 7 为在有机光电探测领域中常用的金属酞菁化合物, 按照分子结构的平面性可分为平面/类平面型、非平面金字塔型和非平面夹心型 3 类。

3.1.1 平面/类平面型金属酞菁化合物

在各类金属酞菁化合物中, 平面/类平面型金属酞菁化合物因其发现最早、合成简单且具有良好的光电导特性, 在各种 OPDs 中的应用最为广泛。酞菁铜 (CuPc) 作为平面型金属酞菁化合物的重要一员, 是典型的 p 型半导体, 但由于其光生载流子分离效率和迁移速率均较低, 自发现以来的相当长一段时期内被广泛应用于产品附加值较低的油墨和涂料等着色领域。异质结的发现为 CuPc 在高附加值光电领域的应用提供了解决方案。基于 p 型和 n 型有机半导体材料的 $p-n$ 异质结对获得高光电转换量子效率、高光响应度的光电探测器非常重要。碳 60 (C_{60}) 及其衍生物是常见的高电子迁移率 n 型半导体, 研究发现, CuPc 和 C_{60} 之间的界面具有优异的载流子分离能力^[44]。因此, 将 p 型 CuPc 与 n 型 C_{60} 及其衍生物进行掺杂复合有利于提高光电探测器的光电探测性能。WEI 等^[45]采用真空蒸镀法制备 CuPc/ C_{60} 光活性层, 其光谱响应范围可以拓展至

800~1100 nm 的近红外区域,并且在 0 V 偏压下仍具有良好的光电流响应,表现出良好的自驱动探测

性能,在 800 nm 的近红外比探测率为 4.5×10^{11} Jones,光响应度为 0.094 A/W。

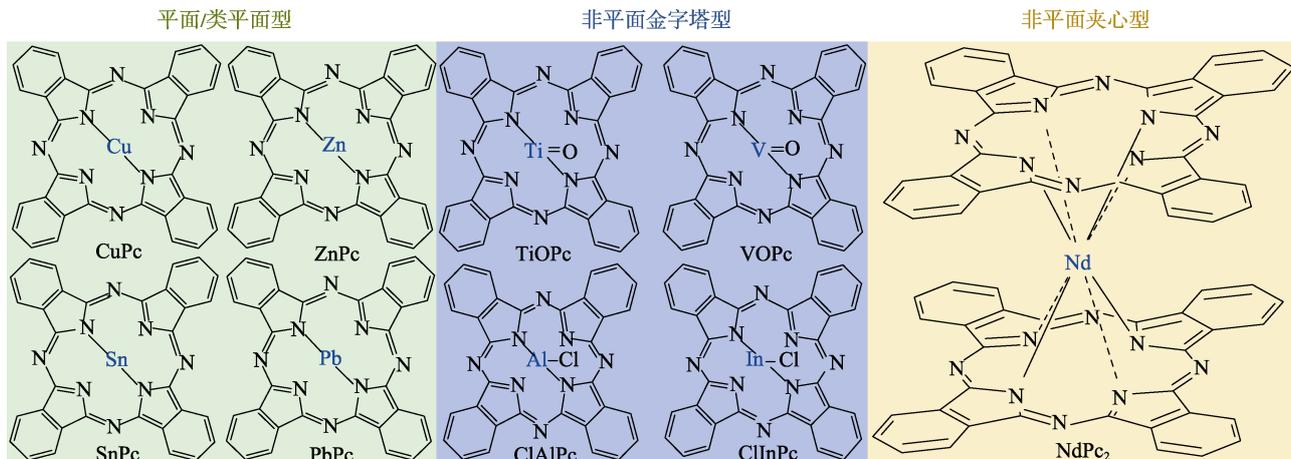
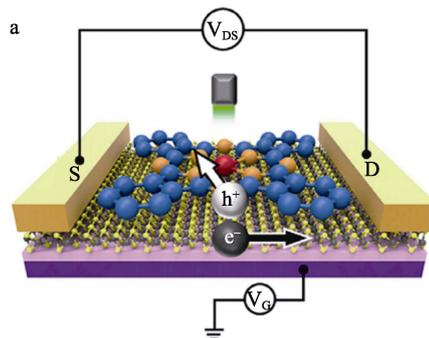


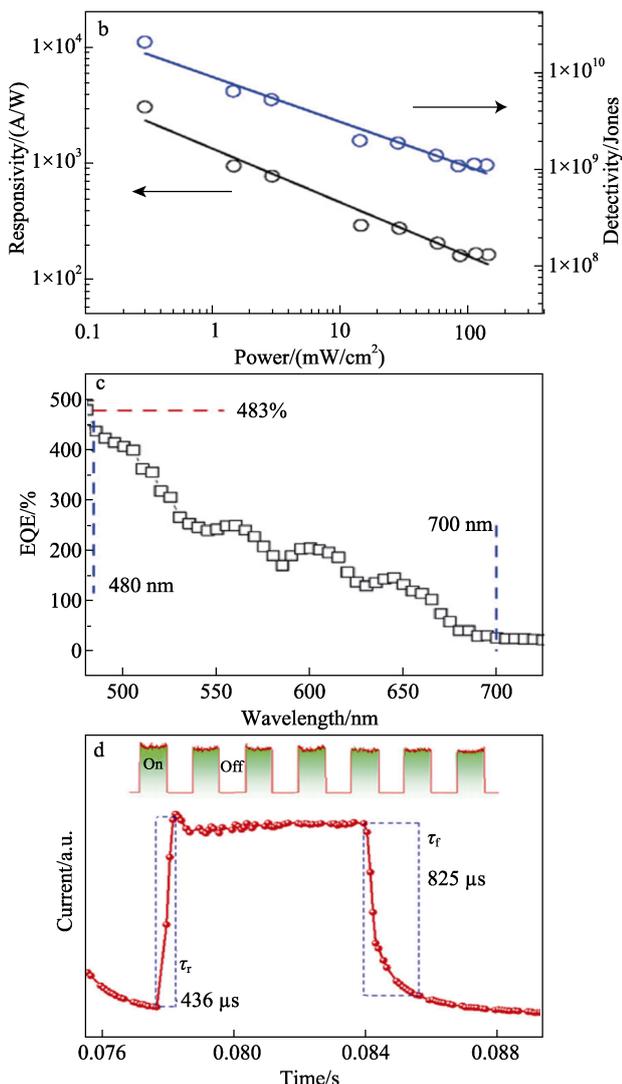
图 7 OPDs 中常用的金属酞菁化合物
Fig. 7 Metal phthalocyanine compounds commonly used in OPDs

在高频探测和图像传感领域,高灵敏度的 OPDs 应当具有尽可能低的暗电流。WANG 等^[13]采用多点滴铸法制备了 CuPc 薄膜作为 OPDs 的光活性层,该方法可以解决非取代酞菁类化合物自身溶解度低、分散性较差的问题,从相对较稀的溶液中直接制备高质量酞菁薄膜,为溶解性较差的非取代酞菁类化合物制备高质量光活性层薄膜提供了新方法,并且制备的 OPDs 具有较好的光响应度 (60 mA/W) 和极低的暗电流 (1 nA)。DÖRING 等^[46]采用多步真空沉积技术制备了基于酞菁锌 (ZnPc) 和 C₆₀ 体异质结为光活性层的 OPDs,与普通溶剂法制膜工艺相比,多步真空沉积法更易实现薄膜的可控制备,减少缺陷的形成,提高薄膜质量。高质量的薄膜导致该 OPDs 在 635 nm 处的暗电流密度低至 6 nA/cm²,比探测率和光响应度分别为 6.3×10^{12} Jones 和 0.28 A/W,此外该器件不仅对强度微弱的光信号具有良好的光电响应特性,而且对 1 MHz 635 nm 的高频脉冲光信号表现出优异的检出性能。虽然,通过提高光活性层薄膜质量得到的 OPDs 具有极低的暗电流,但是上述 OPDs 的光响应度却普遍偏低,而根据半导体理论分析,光响应度较低通常是由于光照时产生——分离得到的自由电子和空穴数量较少导致的。因此,构建高光生电子-空穴对分离效率的异质结、优化器件各层的组成结构、改进光活性层薄膜制备工艺等方法是提高该结构器件光响应度的重要策略。

MoS₂ 是二维过渡金属硫化物中的明星材料,其电子迁移速率高达 200 cm²/(V·s)^[47],具有理想的能量偏移激子解离特性,能在异质界面迅速地将光生电子-空穴对分离,从而产生自由电子和空穴,提

高 OPDs 的光响应度。XU 等^[48]采用热蒸发法将 CuPc 薄膜与金电极热堆叠至单层二维 MoS₂ 上,构建了一种高性能的二维 CuPc/MoS₂ 光电探测器,器件结构如图 8a 所示,该独特的器件结构使金电极分别与 CuPc 薄膜和单层二维 MoS₂ 直接接触,能够有效地分别在 CuPc 薄膜和单层二维 MoS₂ 中收集 CuPc/MoS₂ 异质界面分离产生的自由空穴和自由电子,该 OPDs 表现出 3.0×10^3 A/W 的超高光响应度、 2.0×10^{10} Jones 的比探测率、483% 的较高外部量子效率以及 436 μs 的超快响应速率 (图 8b~d)。与此同时,所构建的 CuPc/MoS₂ 异质结能够显著地抑制器件的暗电流,比纯单层二硫化钼低两个数量级以上。该研究为构建高性能酞菁类化合物/二维金属硫化物异质结光活性材料的发展奠定了重要理论基础。HUANG 等^[49]通过利用基于表面组装 ZnPc 分子的电荷转移界面,在单层 MoS₂ 中实现了超快光响应。所构建的 MoS₂/ZnPc 范德华界面能够使光生空穴立即与 ZnPc 分子分离,远离 MoS₂ 和介质界面中的陷阱,从而有效地抑制了 MoS₂ 中的持续光电导效应 (PPC) 现象和介电界面。与单纯的 MoS₂ 器件相比,该器件的光响应速度提高了 3 个数量级。





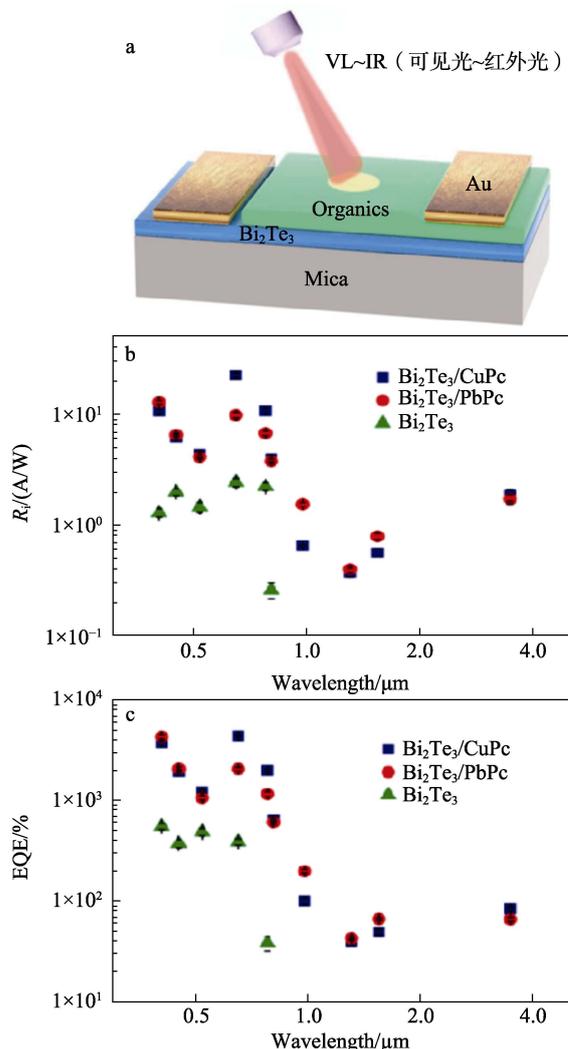
注: V_{DS} 为漏源电压; V_G 为栅极电压; S 为源极; D 为漏极
图 8 2D $MoS_2/CuPc$ OPDs 结构示意图 (a)、光响应度和比探测率 (b)、外部量子效率 (c) 及光响应时间 (d) [48]

Fig. 8 Schematic diagram (a), responsivity and detectivity (b), external quantum efficiency (c) and optical response time of 2D $MoS_2/CuPc$ OPDs (d) [48]

由于酞菁类化合物通常只在可见-近红外光区域存在光谱吸收, 因此基于纯酞菁类化合物作为光活性层的光电探测器在紫外光范围内几乎没有任何光响应。然而, 非取代金属酞菁化合物却可以与在紫外光范围内具有良好光吸收的半导体构筑异质结, 提高 OPDs 光活性层的光生电子-空穴对的分离效率和电子/空穴的迁移速率, 从而将基于非取代金属酞菁化合物的 OPDs 光响应范围从近红外-可见区域蓝移拓展至紫外光区域, 为设计高灵敏度的宽光谱响应 OPDs 提供了一条途径。HUANG 等 [50] 报道了一种基于甲胺铅碘/酞菁锡 ($MAPbI_3/SnPc$) 异质结的宽光谱响应光电探测器, $MAPbI_3$ 弥补了 $SnPc$ 在紫外光区域吸收不足的缺点, 使 OPDs 展现出在 300~1000 nm 的宽光谱响应特性。此外, 该异质结

的高电子注入势垒使 OPDs 获得了 0.01 nA 的超低暗电流、高达 1×10^5 的超高光敏性以及较快的响应速率 ($\tau_r=0.39$ ms、 $\tau_f=0.53$ ms)。

拓扑绝缘体 (TIs) 材料的发现为提高基于金属酞菁化合物为光活性层的 OPDs 性能提供了新的解决方案。TIs 作为一种具有新奇量子特性的物质, 在光电子器件中具有巨大的应用潜力。YANG 等 [51] 制备了 3D TIs 1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯 (Bi_2Te_3) /金属酞菁薄膜异质结极化光电探测器 (图 9a)。其中, 以 CuPc 和酞菁铅 (PbPc) 为有机光敏材料制备的 $Bi_2Te_3/CuPc$ 和 $Bi_2Te_3/PbPc$ 两种类型 OPDs 在 405~3500 nm 的可见光-中波红外光区域均表现出优异的宽光谱响应特性和光电探测性能。 $Bi_2Te_3/PbPc$ 和 $Bi_2Te_3/CuPc$ 基 OPDs 较之前的单纯的 PbPc 和 CuPc 基 OPDs 在光响应度和外部量子效率两个性能参数方面均有十分显著的提升 (部分性能如图 9b~d), 如 $Bi_2Te_3/CuPc$ 基 OPDs 具有 23.54 A/W 的高光响应度和 4503% 的超高外部量子效率, $Bi_2Te_3/PbPc$ 基 OPDs 性能同样优异, 光响应度和外部量子效率分别为 13.42 A/W 和 4534%。



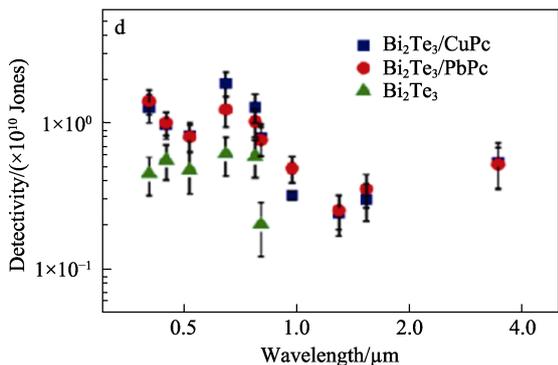


图 9 三维 TIs/有机薄膜异质结光电探测器的结构图 (a)、光响应度 (b)、外部量子效率 (c) 及比探测率 (d) [51]

Fig. 9 Structure diagram (a), responsivity (b), external quantum efficiency (c) and detection rate (d) of 3D TIs/organic thin film heterojunction photodetector [51]

该项研究不仅开创了构筑酞菁类化合物与拓扑绝缘体复合异质结光电探测器的先河，而且为大规模阵列器件的制备开辟了一条可行可靠的道路。

窄带宽近红外光电检测对于光学成像、机器视觉和光谱学至关重要。PbPc 由于在近红外区域具有优异的光吸收特性而在窄带宽近红外光电探测器中显示出了良好的应用前景。DAI 等 [52] 利用钙钛矿薄膜在可见光区具有强吸收而在近红外区具有弱吸收的特点，在 PbPc/C₆₀ 体异质结为光活性层的 OPDs 中引入钙钛矿薄膜作为滤光层制备窄带宽近红外光电探测器，并通过在氧化铟锡 (ITO) 和 PbPc : C₆₀ 体异质结之间引入 CuPc 作为电子阻挡层进一步提高该器件的性能，其在 808 nm 处不仅具有优异的近红外光电探测能力 ($R=1.09$ A/W、EQE=167%、 $D^*=2.83 \times 10^{11}$ Jones)，而且表现出仅为 60 nm 的窄带宽近红外光响应。倒置结构 OPDs 的阴极在器件底部，因可与 n 型晶体管直接集成而在大规模集成芯片探测领域显示出良好的应用前景。CHOI 等 [14,53] 先后制备了基于 PbPc 和 PbPc/C₆₀ 为光活性层的倒置结构 OPDs，通过对光活性层进行加热退火处理，使 PbPc 的晶相由单斜相转型为在 1000 nm 具有明显光谱响应的三斜相，与无衬底加热的单斜相 PbPc 器件相比，加热退火后的三斜相 PbPc 器件表现出更高的光响应度和外部量子效率。

3.1.2 非平面金字塔型金属酞菁化合物

与 CuPc、SnPc 和 PbPc 等平面型或类平面型金属酞菁化合物不同，酞菁氧钛 (TiOPc) 和酞菁氧钒 (VOPc) 是两种典型的非平面金字塔型氧代金属酞菁化合物 (图 7)，氧代金属酞菁化合物由于具有较高的光生载流子生成效率、出色的光物理化学稳定性被广泛应用于各种光电响应器件中。酞菁化合物的晶型和粒径对器件的光敏性有着重要的影响，不

同晶型和粒径的酞菁化合物表现出不同的光物理、光化学性质 [54]，在所有的 TiOPc 晶型中，Y-TiOPc 的光敏性最高 [55-56]，其光生载流子效率高达 90% 以上，其次是 α -TiOPc 和 β -TiOPc。LI 等 [57] 制备的 ITO/Y-TiOPc@聚乙烯醇缩丁醛 (PVB)/N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (m-TPD)@聚碳酸酯 (PC)/Al 平面垂直结构 OPDs 具有明显的束缚电子辅助的光电倍增效应，其光活性层中的 Y-TiOPc 为采用微乳液-相转移法制备的平均直径为 (2.5±0.6) nm 的超小纳米粒子，因超小纳米粒子具有的超大比表面积有利于提高光生载流子的产生和分离效率，该 OPDs 在 780 nm 和 +15 V/ μ m 条件下表现出超高的外部量子效率、光响应度和比探测率 (EQE=354200%、 $R=2227$ A/W、 $D^*=3.1 \times 10^{14}$ Jones)。与 TiOPc 结构和性能类似，VOPc 作为一种典型非平面金属氧代酞菁化合物在光学和电学方面具有良好的应用潜质。KIRAN 等 [58] 用 VOPc 与氧化锌纳米棒 (ZNR) 制备的 ITO/ZNR/VOPc/MoO₃/Al 平面异质结垂直结构器件的光响应度为 16.28 A/W，比单纯用氧化锌纳米颗粒薄膜制备的器件的光响应度提高了 25 倍 [15]。

与 TiOPc 和 VOPc 分子结构类似，酞菁氯化铝 (ClAlPc) 和酞菁氯化铟 (ClInPc) 的分子结构也是非平面金字塔型，属于氯代金属酞菁类化合物 (图 7)。DU 等 [59] 报道的基于 ClAlPc/C₆₀ 为光活性层的平面异质结垂直结构 OPDs 实现了紫外-可见-近红外光的宽光谱响应，在 450 nm 波长下光响应度为 94.4 A/W、外部量子效率为 26066%、比探测率为 1.5×10^{13} Jones，在 650 nm 波长下有着较快的响应速率 ($\tau_r=0.23$ ms 和 $\tau_f=0.38$ ms)，其光电探测性能参数甚至超过传统硅基光电探测器 [60]。OPDs 的暗电流密度是决定图像传感质量的关键因素，而在电极和光活性层之间插入适当的载流子阻挡层可以有效地抑制暗电流密度，此外，活性层的厚度对 OPDs 在光场中的分布优化起着重要作用。LEE 等 [61] 通过调节 ClAlPc/碳 70 (C₇₀) 光活性层的厚度，并在 ClAlPc/C₇₀ 与 ITO 和 Ag 电极之间分别引入了电子阻挡层和空穴阻挡层，成功制备了在 300~800 nm 范围的宽光谱响应 OPDs。结果发现，该 OPDs 在光活性层厚度为 80 nm、曝光波长为 730 nm 处实现了超低的暗电流密度 (1.15 nA/cm²) 和超快的光响应速率 ($\tau_r=2.13$ μ s 和 $\tau_f=0.77$ μ s)，该 OPDs 有望作为光通信中近红外光接收器。JOO 等 [62] 采用 ClInPc 和 C₆₀ 分别作为 p 型和 n 型半导体构筑本体异质结光活性层，得益于 ClInPc 优异的光吸收能力和适宜的光活性层厚度 (120 nm)，其在 705 nm 的波长下表现出 80% 的外部量子效率和 3.3×10^{12} Jones 的比探测率。

3.1.3 非平面夹心型金属酞菁化合物

钕酞菁 (NdPc₂) 是一种稀土金属酞菁化合物, 其分子结构为非平面夹心型 (如图 7), 在 500~900 nm 具有良好的光学吸收。与其他分子结构的金属酞菁化合物相比, 非平面夹心型金属酞菁化合物在 OPDs 中的应用研究较少。NdPc₂ 作为一种典型的电子给体材料, 可以与电子受体材料复合构筑异质结用于 OPDs 的光活性层。LV 等^[63]制备了基于 NdPc₂/C₆₀ 为光活性层的平面异质结近红外 OPDs, 研究发现,

NdPc₂ 的厚度对器件的光电性能有着重要影响, 在 NdPc₂ 层厚度为 30 nm 时获得了 4.46×10^9 Jones 的最大 D^* , 在 NdPc₂ 层厚度为 10 nm 时, 获得 0.06 A/W 的最大 R 和 17% 的最大 EQE。结果表明, 利用基于 NdPc₂ 和 C₆₀ 异质结中的激基复合物吸收是实现近红外光学二极管的一条有前景的途径。

表 1 列举了部分金属酞菁化合物作为光活性层在 OPDs 中的性能参数。

表 1 金属酞菁光电探测器关键参数的比较
Table 1 Comparison of key parameters of metal phthalocyanine photodetectors

| 酞菁 | 器件结构 | $R/(A/W)$ | EQE/% | D^*/Jones | τ_r/τ_f | λ/nm | 文献 |
|-------------------|--|-------------------|--------|-----------------------|-------------------------|---------------------|------|
| CuPc | c 级蓝宝石衬底/CuPc/Au | 0.06 | 11 | — | 2.20/0.29 s | 650 | [13] |
| CuPc | ITO/CuPc/C ₆₀ /Al | 0.094 | — | 4.5×10^{11} | — | 800 | [45] |
| CuPc | SiO ₂ /Si/2D MoS ₂ /CuPc/Au | 3.0×10^3 | 483 | 2.0×10^{10} | 436/825 μs | 480 | [48] |
| CuPc | 云母/Bi ₂ Te ₃ /CuPc/Au | 23.54 | 4503 | 1.85×10^{10} | 1.42/1.98 ms | 605 | [51] |
| ZnPc | ITO/MoO ₃ /C ₆₀ /ZnPc/C ₆₀ /TPBi/Al | 0.28 | 55 | 6.3×10^{12} | — | 635 | [46] |
| ZnPc | Si/SiO ₂ /MoS ₂ /ZnPc/Au | 430 | — | 1.0×10^{11} | 100/10 ms | 532 | [49] |
| SnPc | Si/SiO ₂ /MAPbI ₃ /SnPc/Au&Au | 0.6658 | 204.22 | 6.45×10^{12} | 0.39/0.53 ms | 405 | [50] |
| PbPc | Glass/Cr/Ag/C ₆₀ /PbPc/HATCN/IZO | 0.0358 | 4.4 | — | — | 960 | [14] |
| PbPc | 云母/Bi ₂ Te ₃ /PbPc/Au | 13.42 | 4534 | 1.85×10^{10} | 1.75/2.33 ms | 605 | [51] |
| PbPc | 钙钛矿/玻璃/ITO/CuPc/C ₆₀ /PbPc/C ₆₀ /BCP/Al | 1.09 | 167 | 2.83×10^{11} | 14.4/32 μs | 808 | [52] |
| PbPc | ITO/C ₆₀ /PbPc/C ₆₀ /PbPc/HATCN/IZO | 0.244 | 31.1 | 1.36×10^{11} | — | 970 | [53] |
| Y-TiOPc | 玻璃/ITO/Y-TiOPc/m-TPD/Al | 2227 | 354200 | 3.1×10^{14} | — | 780 | [57] |
| VOpc | ITO/ZNR/VOpc/MoO ₃ /Al | 16.28 | — | — | — | — | [58] |
| ClAlPc | Si/SiO ₂ /OTS/C ₆₀ /AlClPc/Au | 94.4 | 26066 | 1.5×10^{13} | 0.23/0.38 ms | 450 | [59] |
| ClAlPc | ITO/TAPC/MoO ₃ /ClAlPc/C ₇₀ /BPhen/Ag | 0.439 | 74.6 | 4.14×10^{13} | 2.13/0.77 μs | 730 | [61] |
| ClInPc | ITO/MoO ₃ /ClInPc/C ₆₀ /Al | — | 80 | 3.3×10^{12} | — | — | [62] |
| NdPc ₂ | ITO/NdPc ₂ /C ₆₀ /BCP/Al | 0.06 | 17 | 4.46×10^9 | — | 808 | [63] |

注: “—”代表原文中未给出数据; HATCN 为 2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲; IZO 为氧化铟锌; BCP 为 2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-邻二氮杂菲; TPBi 为 1,3,5-三(1-苯基-1*H*-苯并咪唑-2-基)苯; TAPC 为 4,4'-环己基二[*N,N*-二(4-甲基苯基)苯胺]; BPhen 为 4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲; OTS 为 2-氨基甲苯-5-磺酸。

3.2 无金属酞菁化合物

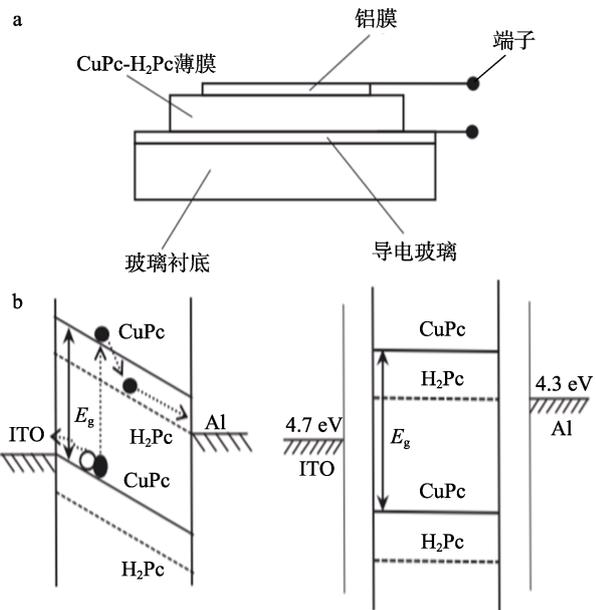
与金属酞菁化合物相比, 无金属酞菁化合物 (H₂Pc) 作为光活性层在 OPDs 中的应用研究较少。主要原因是 H₂Pc 分子结构种类较为单一, 与酞菁环内空腔氮原子相连接的是两个氢原子而不是配位金属原子, 而酞菁环内与氮原子配位的金属原子种类对酞菁类化合物的光电性能有着重要影响, 因此基于无金属酞菁为光活性层的 OPDs 光电探测性能通常比基于金属酞菁化合物的要差, 这是限制其在 OPDs 中应用的主要原因。目前, 无金属酞菁化合物都是以与其他材料构筑异质结的形式来制备 OPDs, 以期与异质结的另一组分实现共敏化提高 OPDs 的光电探测性能。FAROOQ 等^[64]通过引入 CuPc 与 H₂Pc 构建体异质结光电探测器 (图 10a), 其中 CuPc 与 H₂Pc 能级分布如图 10b 所示。

在不同的强度下, 正向电流高于反向电流, 这表明二极管的成功制造。研究表明, CuPc/H₂Pc 体异质结光活性层在 200~800 nm 范围内均具有良好的光吸收, 尤其是提高了 400 nm 以下的紫外吸收, 该 OPDs 的光敏性与 [聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯撑] (MEH-PPV)/C₆₀] 基 OPDs 相当, 光响应度为 0.012 A/W, 暗电流仅为 100 nA。

3.3 取代酞菁化合物

带取代基的酞菁是酞菁类化合物大家族中重要的一类, 通过对金属酞菁或无金属酞菁分子进行取代基修饰, 不仅能够解决非取代酞菁化合物在普通溶剂中溶解性较差的缺点, 还能提高非取代酞菁化合物的光电吸收性能^[65]。如在酞菁外环上引入烷氧基等亲脂基团或磺酸基等亲水性基团可以分别提高酞菁在有机溶剂和水中的溶解度, 在酞菁外环上引

入强吸电子基团能够使酞菁化合物的半导体特性由 *p* 型转变为 *n* 型^[66-67]。



注: E_g 为禁带宽度。

图 10 CuPc 和 H₂Pc 器件结构图 (a) 及电荷载流子产生的光电流所必须遵循的步骤和能级分布 (b)^[64]

Fig. 10 CuPc and H₂Pc device structure diagram (a) and steps and energy level distribution that the charge carriers must follow to generate the photocurrent (b)^[64]

CuPc 是 *p* 型半导体, 当其酞菁外环上的 16 个氢原子完全被氟原子取代变为十六氟酞菁铜 (F₁₆CuPc) 时, 由于氟原子的强吸电子效应使其由 *p* 型半导体变为 *n* 型有机半导体。如图 11a 所示, F₁₆CuPc 是典型的平面结构取代金属酞菁化合物, 在 550~850 nm 范围内具有明显的光吸收, 通常用作高电子迁移率受体材料被广泛应用于有机光电子器件中。在光电探测器图像生成领域中, 需要周期性地读出光电探测器的检测信号, 而图像生成的快慢取决于光电探测器的响应速率^[25]。为了研究出高响应速率的光电探测器, WANG 等^[68]使用 *p* 型的 CuPc 以及 *n* 型 F₁₆CuPc 制备了高速近红外 OPDs, 其光电流响应谱峰集中在近红外波段的 808 nm 处, 光响应时间仅有 80 ns, 因其超快的光响应速率, 该 OPDs 在医学回检、蚀刻技术等特殊领域中表现出较大的应用前景。并五苯是在可见光区具有很强光吸收的高空穴迁移率 *p* 型半导体材料, 其可与 F₁₆CuPc 构筑光吸收互补型异质结, 拓展 F₁₆CuPc 的光吸收范围。NATH 等^[69]制备了并五苯/F₁₆CuPc 为光活性层的 OPDs, 该器件在 300~900 nm 范围内具有良好的光响应特性, 在 790 nm 处性能最佳, 良好的响应时间 ($\tau_r=410$ ms 和 $\tau_f=420$ ms), R 为 2.9×10^{-3} A/W、EQE 为 0.45%、 D^* 为 1.49×10^{10} Jones。

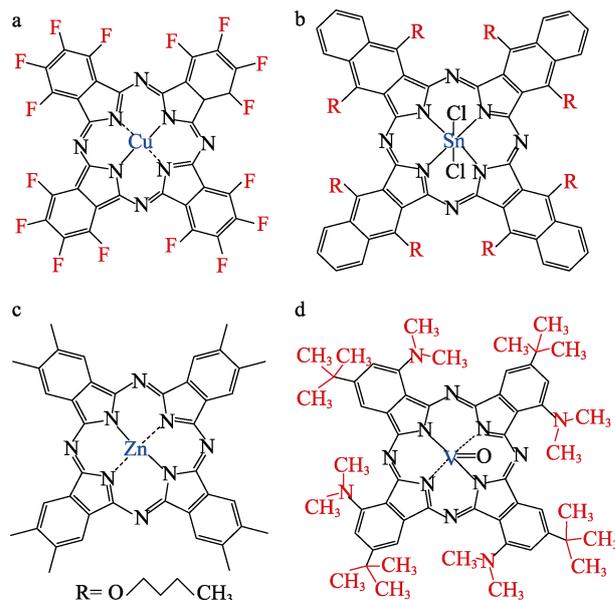


图 11 F₁₆CuPc (a)、OSnNcCl₂ (b)、ZnMe₈Pc (c) 和 VTP (d) 的分子结构

Fig. 11 Molecular structures of F₁₆CuPc (a), OSnNcCl₂ (b), ZnMe₈Pc (c) and VTP (d)

由于非取代酞菁类化合物在普通溶剂中通常具有较低的溶解度, 所以非取代酞菁化合物一般使用真空沉积方法制备光活性层薄膜, 但该方法存在操作工艺复杂、需要超高的真空度、较高的升华温度和对材料损耗严重等缺点。因此, 通过对酞菁化合物进行取代基修饰提高其溶解性, 从而使难溶的酞菁化合物可用于大面积溶剂法 (旋涂法、刮涂法等) 制备光活性层薄膜具有重要实际应用意义。SHAN 等^[16]使用低成本的滴铸工艺将合成的八甲基取代的酞菁锌 (ZnMe₈Pc, 分子结构如图 11c 所示) 制备成纳米晶光活性层薄膜, 该方法制备的纳米晶薄膜比真空蒸镀法制备的 ZnMe₈Pc 薄膜具有更高的载流子迁移速率和近红外光吸收特性, 该器件在 750 nm 波长 (1 mW/cm^2) 下光响应度为 13.3 mA/W, 光/暗电流比为 205。CAMPBELL 等^[17]合成了一种可溶的八丁氧基二氯化萘酞菁锡 (OSnNcCl₂, 分子结构如图 11b 所示)。八丁氧基的修饰使 OSnNcCl₂ 不仅在氯苯中表现出良好的溶解性, 而且吸收光谱拓宽至 1100 nm。采用溶液旋涂法制备的基于 OSnNcCl₂ 为光活性层的 OPDs 在 1000 nm 处 0 V 偏压下 EQE 为 1%, 在 -5 V 偏压下 EQE 高达 1000%。ROSLAN 等^[70]发现, 有机材料 3,10,17,24-四叔丁基-1,8,15,22-四(二甲基氨基)-29*H*,31*H*-酞菁氧钒 (VTP, 结构如图 11d 所示) 和 C₇₁-丁酸甲基酯 (PC₇₁BM) 在大多数有机溶剂特别是氯仿中都具有良好的溶解度。这种可溶性特性实现了简单的工艺制备过程。由于 VTP 和 PC₇₁BM 基质的协同吸收特性, 显著增强了光电探测器对可见光的吸收, 尤其是 650 nm 以下的

可见光。其光电探测器光响应度为 0.23 A/W, 快速响应时间为 350 ms, 对光传感应用具有相当大的实用价值。

表 2 列举了部分取代酞菁化合物作为光活层 OPDs 中的性能参数。

表 2 取代酞菁光电探测器关键参数的比较
Table 2 Comparison of key parameters of substituted phthalocyanine photodetectors

| 酞菁 | 器件结构 | $R/(A/W)$ | $EQE/\%$ | $D^*/Jones$ | τ_r/τ_f | λ/nm | 文献 |
|----------------------|---|-----------------------|----------|-----------------------|-----------------|--------------|------|
| F ₁₆ CuPc | ITO/CuPc/F ₁₆ CuPc/LiF/Al | — | 9.22 | 5.2×10^{10} | 80 ns | 808 | [68] |
| F ₁₆ CuPc | ITO/PEDOT : PSS/并五苯/F ₁₆ CuPc/Al | 2.9×10^{-3} | 0.45 | 1.49×10^{10} | 410/420 ms | 790 | [69] |
| OSnNcCl ₂ | ITO/PEDOT/OSnNcCl ₂ /BCP/Ca | — | 1000 | — | — | 1000 | [17] |
| ZnMe ₈ Pc | — | 1.33×10^{-2} | — | — | — | 750 | [16] |
| VTP | ITO/PEDOT : PSS/VTP/PC ₇₁ BM/Al | 2.3×10^{-1} | — | — | 350 ms | 650 | [70] |

注: “—”代表原文中未给出数据; PEDOT : PSS 为聚(3,4-亚乙二氧基噻吩): 聚(苯乙烯磺酸)。

无金属酞菁和金属酞菁生产工艺简单、溶剂绿色、可回收且环境污染小, 适合工业化生产, 是近年来被广泛用于精细化工生产的一类经典大环配合物。鉴于无金属酞菁和金属酞菁在普通溶剂中的溶解性较差问题, 对金属酞菁或无金属酞菁分子进行取代基修饰可以提高酞菁在有机溶剂和水中的溶解度, 但取代类酞菁化合物因分子结构复杂, 目前仍存在合成步骤复杂、产率低等问题, 是制约其工业化生产的主要问题。

4 结束语与展望

酞菁类化合物作为一类重要的战略性先进电子材料, 对其结构、组成和电子性质的不断优化对推动中国新一代信息半导体技术的发展具有重要的作用。OPDs 因其制备成本低、易于大面积加工制备、可兼容/集成性好等优点在国民生产、生活及现代信息技术领域中有广泛的应用。

本文重点分析并总结了优化提高 OPDs 光电探测性能的新方法和新手段, 为解决目前存在的挑战提供了一些思路, 如: (1) 通过构筑 *p-n* 型异质结和新型拓扑绝缘体异质结等提高光生载流子的分离效率, 从而提高 OPDs 的光响应度和外部量子效率; (2) 通过改善薄膜质量和对电极进行物理/化学修饰等降低器件暗电流, 从而提高 OPDs 的比探测率; (3) 通过对酞菁化合物进行取代基修饰、改变酞菁环内配位金属原子种类、将其与紫外光响应半导体构筑异质结等提高器件光响应范围, 从而将 OPDs 探测波长从近红外-可见区域拓展至紫外光区域。

虽然, 目前基于不同组成结构酞菁化合物为光活性层的 OPDs 已取得长足的发展, 但要实现 OPDs 暗电流和响应时间降低的同时, 提高光电流、光响应度、外部量子效率和比探测率等特性指标还面临诸多困难和挑战, 需要一定的时间来发展优化。此

外, 目前关于酞菁类化合物的研究仍集中在可见-近红外短波区域, 有关近红外长波区域至中远红外波段的研究较少, 进一步拓宽其光谱响应范围、扩展适用领域是将来的重点研究方向。相信随着化学化工、半导体物理和薄膜制备技术等科学的不断交叉融合, 上述问题一定能够被共同解决, 更多大面积、低成本和高性能酞菁类化合物基 OPDs 一定能够被批量制备并逐渐进入航空、军事、医疗以及工业等各种应用技术领域。

参考文献:

- [1] BENAVIDES C M, RECHBERGER S, SPIECKER E, *et al.* Improving spray coated organic photodetectors performance by using 1,8-diiodooctane as processing additive[J]. *Organic Electronics*, 2017, 54: 21-26.
- [2] KIELAR M, DAANOUNE M, FRANÇOIS-MARTIN O, *et al.* Insights into the failure mechanisms of organic photodetectors[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2018, 4(2): 1700526.
- [3] ZHANG L, PASTHUKOVA N, YAO Y F, *et al.* Self-suspended nanomesh scaffold for ultrafast flexible photodetectors based on organic semiconducting crystals[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(28): 1801181.
- [4] MELVILLE O A, LESSARD B H, BENDER T P. Phthalocyanine-based organic thin-film transistors: A review of recent advances[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24): 13105-13118.
- [5] BRAUN A, TCHERNIAC J. The products of the action of acet-anhydride on phthalamide[J]. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1907, 40(2): 2709-2714.
- [6] KADISH I, SMITH K M, GUILARD R. The porphyrin handbook, Volume 17: Phthalocyanines: Properties and materials[M]. Jordan Hill, Oxford: Academic Press, 2003.
- [7] SHEN Y J (沈永嘉). Synthesis and application of phthalocyanine [M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2000.
- [8] SEVIM A M, YENILMEZ H Y, AYDEMIR M, *et al.* Synthesis, electrochemical spectroelectro chemical properties of novel phthalocyanine complexes of manganese, titanium and indium[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 137(8): 602-615.
- [9] CHAI F L (柴凤兰), ZHAO K L (赵开楼), ZHANG F (张帆). Application research progress of metal phthalocyanine compounds [J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2017, 46(1): 165-172.
- [10] BARLOW D E, HIPPS K W. A scanning tunneling microscopy and

- spectroscopy study of vanadyl phthalocyanine on Au(111): The effect of oxygen binding and orbital mediated tunneling on the apparent corrugation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(25): 5993-6000.
- [11] TEMPLETON D H, FISCHER M S, ZALKIN A, *et al.* Structure and chemistry of the porphyrins. Crystal and molecular structure of the monohydrated dipyridinated magnesium phthalocyanine complex[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1970, 93(11): 2622-2628.
- [12] KONAREV D V, KUZMIN A V, NAKANO Y, *et al.* Coordination complexes of transition metals (M= Mo, Fe, Rh, and Ru) with tin(II) phthalocyanine in neutral, monoanionic, and dianionic states[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(4): 1390-1402.
- [13] WANG C R, CHEN X, CHEN F, *et al.* Organic photodetectors based on copper phthalocyanine films prepared by a multiple drop casting method[J]. *Organic Electronics*, 2019, 66: 183-187.
- [14] CHOI M S, LEE S, KIM H J, *et al.* Inverted near-infrared organic photodetector with oriented lead(II) phthalocyanine molecules via substrate heating[J]. *Organic Electronics*, 2018, 61: 164-169.
- [15] KIRAN M R, ULLA H, SATYANARAYAN M N, *et al.* Optoelectronic properties of hybrid diodes based on vanadyl-phthalocyanine and zinc oxide[J]. *Superlattices and Microstructures*, 2017, 112: 654-664.
- [16] SHAN H Q, WANG Y L, LI C, *et al.* Solution-processed near-infrared phototransistor based on ultrathin nanocrystals of octamethyl substituted zinc(II) phthalocyanine[J]. *Organic Electronics*, 2018, 58: 197-201.
- [17] CAMPBELL I H, CRONE B K. A near infrared organic photodiode with gain at low bias voltage[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(26): 336.
- [18] LI X L, XIAO Y, WANG S R, *et al.* Ultra-photosensitive Y-type titanylphthalocyanine nanocrystals: Preparation and photoelectric properties[J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 125: 44-53.
- [19] BOMMER J C, SPIKES J D. Phthalocyanines: Properties and applications[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1991, 53(3): 419-419.
- [20] MCKEOWN N B. Phthalocyanine materials: Structure, synthesis and function[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [21] FIELDING P E, GUTMAN F. Electrical properties of phthalocyanines[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1957, 26(2): 411-419.
- [22] TORRE G D L, VÁZQUEZ P, AGULLO-LOPEZ F, *et al.* Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(9): 3723-3750.
- [23] WEISS D S, ABKOWITZ M. Advances in organic photoconductor technology[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(1): 479-526.
- [24] SAKAMOTO K, OHNO-OKUMURA E. Syntheses and functional properties of phthalocyanines[J]. *Materials*, 2009, 2(3): 1127-1179.
- [25] EDWARDS L, GOUTERMAN M. Porphyrins: XV. Vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanines[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1970, 33(2): 292-310.
- [26] ISHII K, KOBAYASHI N. Phthalocyanines: Spectroscopic and electrochemical characterization[M]. Salt Lake City: Academic Press, 2003.
- [27] LOMAX S Q. Phthalocyanine and quinacridone pigments: Their history, properties and use[J]. *Studies in Conservation*, 2005, 50: 19-29.
- [28] NNAJI N, NWAJI N, MACK J, *et al.* Corrosion resistance of aluminum against acid activation: Impact of benzothiazole-substituted gallium phthalocyanine[J]. *Molecules*, 2019, 24(1): 207.
- [29] PU B Y (浦冰叶). Preparation of high crystallinity phthalocyanine compound by thermally induced crystal formation and its photoconductivity[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2015.
- [30] REN H, CHEN J D, LI Y Q, *et al.* Recent progress in organic photodetectors and their applications[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(1): 2002418.
- [31] XU X, DAVANCO M, QI X F, *et al.* Direct transfer patterning on three dimensionally deformed surfaces at micrometer resolutions and its application to hemispherical focal plane detector arrays[J]. *Organic Electronics*, 2008, 9(6): 1122-1127.
- [32] YOKOTA T, NAKAMURA T, KATO H, *et al.* A conformable imager for biometric authentication and vital sign measurement[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3(2): 113-121.
- [33] NG T N, WONG W S, CHABINYC M L, *et al.* Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(21): 191.
- [34] LOCHNER C M, KHAN Y, PIERRE A, *et al.* All-organic optoelectronic sensor for pulse oximetry[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 1-7.
- [35] CHEN H Y, LIU K W, HU L F, *et al.* New concept ultraviolet photodetectors[J]. *Materials Today*, 2015, 18(9): 493-502.
- [36] CHENG Y J, YANG S H, HSU C S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications[J]. *Chemical Reviews*, 2009, 109(11): 5868-5923.
- [37] ZHOU J C, HUANG J. Photodetectors based on organic-inorganic hybrid lead halide perovskites[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(1): 1700256.
- [38] COWAN S R, BANERJI N, LEONG W L, *et al.* Charge formation, recombination, and sweep-out dynamics in organic solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(6): 1116-1128.
- [39] GUO D C (郭德超). Structural design and performance research of multiplying organic photodetectors[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2020.
- [40] LIU J S, WANG Y X, WEN H, *et al.* Organic photodetectors: Materials, structures, and challenges[J]. *Solar RRL*, 2020, 4(7): 2000139.
- [41] YANG D (杨丹), ZHANG L (张丽), YANG S Y (杨盛谊), *et al.* Low-voltage pentacene photodetector based on vertical transistor structure[J]. *Acta Physica Sinica (物理学报)*, 2015, (10): 414-419.
- [42] CHAMBERLAIN G A. Organic solar cells: A review[J]. *Solar Cells*, 1983, 8(1): 47-83.
- [43] BAEG K J, BINDA M, NATALI D, *et al.* Organic light detectors: Photodiodes and phototransistors[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(31): 4267-4295.
- [44] DEY P N D, JOSEPH A M, RAKSHIT J K, *et al.* CuPc/C₆₀ heterojunction for high responsivity zero bias organic red light photodetector[J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(8): 627.
- [45] WEI G Y, LU Z, CAI Y C, *et al.* CuPc/C₆₀ heterojunction photodetector with near-infrared spectral response[J]. *Materials Letters*, 2017, 201: 137-139.
- [46] DÖRING S, OTTO T, CEHOVSKI M, *et al.* Highly sensitive wide range organic photodiode based on zinc phthalocyanine: C₆₀[J]. *Physica Status Solidi A Applications & Materials Science Epss*, 2016, 213(9): 2387-2391.
- [47] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, *et al.* Single-layer MoS₂ transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3): 147-150.
- [48] XU Z H, TANG L, ZHANG S W, *et al.* 2D MoS₂/CuPc heterojunction based highly sensitive photodetectors through ultrafast charge transfer[J]. *Materials Today Physics*, 2020, 15: 100273.
- [49] HUANG Y, ZHUGE F W, HOU J X, *et al.* Van der Waals coupled organic molecules with monolayer MoS₂ for fast response photodetectors with gate-tunable responsivity[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 4062-4073.
- [50] HUANG F B, PENG Y Q, LIU G H. Towards ultrahigh sensitivity and UV-Vis-NIR broadband response of organolead halide perovskite/tin-phthalocyanine heterostructured photodetectors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(17): 11073-11080.
- [51] YANG M, WANG J, ZHAO Y F, *et al.* Polarimetric three-dimensional topological insulators/organics thin film heterojunction photodetectors[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10810-10817.

- [52] DAI Q Y, XU K, PENG Y Q, *et al.* Towards high performance visible-blind narrowband near-infrared photodetectors with integrated perovskite light filter[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, 108: 103358.
- [53] CHOI M S, CHAE S, KIM H J, *et al.* Control of crystallinity in PbPc: C₆₀ blend film and application for inverted near-infrared organic photodetector[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(30): 25614-25620.
- [54] FUJIMAKI Y, TADOKORO H, IKEUCHI S, *et al.* Near-infrared sensitive electrophotographic photoconductors using oxotitanium phthalocyanine[J]. *Journal of Imaging Technology*, 1991, 17(5): 202-206.
- [55] YAMAGUCHI S, SASAKI Y. Primary carrier-generation process in Y-form and phase I titanyl phthalocyanines[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 323(1/2): 35-42.
- [56] ENOKIDA T, HIROHASHI R, NAKAMURA T. Polymorphs of oxotitanium phthalocyanine and their applications for photoreceptors [J]. *Journal of Imaging Science*, 1990, 34(6): 234-242.
- [57] LI X L, WANG S R, XIAO Y, *et al.* A trap-assisted ultrasensitive near-infrared organic photomultiple photodetector based on Y-type titanylphthalocyanine nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(24): 5584-5592.
- [58] KIRAN M R, ULLA H, SATYANARAYAN M N, *et al.* Optoelectronic properties of hybrid diodes based on vanadyl-phthalocyanine and zinc oxide nanorods thin films[J]. *Optical Materials*, 2019, 96: 109348.
- [59] 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.
- [60] KASAP S O. *Optoelectronics and photonics: Principles and practices*[M]. New York: Pearson Education India, 2009.
- [61] LEE C C, ESTRADA R, LI Y Z, *et al.* Vacuum-processed small molecule organic photodetectors with low dark current density and strong response to near-infrared wavelength[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(17): 2000519.
- [62] JOO C W, KIM J, MOON J, *et al.* High-performance fab-compatible processed near-infrared organic thin-film photodiode with 3.3×10^{12} Jones detectivity and 80% external quantum efficiency[J]. *Organic Electronics*, 2019, 70: 101-106.
- [63] LV W L, PENG Y Q, ZHONG J K, *et al.* Near infrared sensitive organic photodiode utilizing exciplex absorption in NdPc₂/C₆₀ heterojunction[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(19): 2043-2046.
- [64] FAROOQ A, KARIMOV K S, AHMED N, *et al.* Copper phthalocyanine and metal free phthalocyanine bulk heterojunction photodetector[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2015, 457: 17-21.
- [65] CHEN J, ZHU C J, XU Y, *et al.* Advances in phthalocyanine compounds and their photochemical and electro-chemical properties [J]. *Current Organic Chemistry*, 2018, 22(5): 485-504.
- [66] SUN Y M, LIU Y Q, ZHU D B. Advances in organic field-effect transistors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(1): 53-65.
- [67] KING B, MELVILLE O A, RICE N A, *et al.* Silicon phthalocyanines for n-type organic thin-film transistors: Development of structure-property relationships[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2020, 3(1): 325-336.
- [68] WANG J B, LI W L, CHU B, *et al.* High speed responsive near infrared photodetector focusing on 808 nm radiation using hexadecafluoro-copper-phthalocyanine as the acceptor[J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(1): 34-38.
- [69] NATH D, DEY P, JOSEPH A M, *et al.* Photocurrent generation under forward bias with interfacial tunneling of carrier at pentacene/F₁₆CuPc heterojunction photodetector[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152401.
- [70] ROSLAN N A, ABDULLAH S M, ABD MAJID W H, *et al.* Investigation of VTP: PC₇₁BM organic composite as highly responsive organic photodetector[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 279: 361-366.
- (上接第 1306 页)
- [83] DUKE M C, ZHU B, DOHERTY C M, *et al.* Structural effects on SAPO-34 and ZIF-8 materials exposed to seawater solutions, and their potential as desalination membranes[J]. *Desalination*, 2016, 377: 128-137.
- [84] ZHU Y Q, GUPTA K M, LIU Q, *et al.* Synthesis and seawater desalination of molecular sieving zeolitic imidazolate framework membranes[J]. *Desalination*, 2016, 385: 75-82.
- [85] ZHANG H F, ZHAO M, LIN Y S. Stability of ZIF-8 in water under ambient conditions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 279: 201-210.
- [86] LIU X L, LI Y S, BAN Y J, *et al.* Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(80): 9140-9142.
- [87] ESMAEILI M, KHORSHIDI S, VATANPOUR V. Stabilize thin nanoparticle layer of zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) on different PVDF substrates by contra-diffusion method for high-efficiency ultrafiltration application[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 109: 189-201.
- [88] TAHERI M, ENGE T G, TSUZUKI T. Water stability of cobalt doped ZIF-8: A quantitative study using optical analyses[J]. *Materials Today Chemistry*, 2020, 16: 100231.
- [89] SHENG L, YANG F, WANG C Q, *et al.* Comparison of the hydrothermal stability of ZIF-8 nanocrystals and polycrystalline membranes derived from zinc salt variations[J]. *Materials Letters*, 2017, 197: 184-187.
- [90] JASUJA H, HUANG Y G, WALTON K S. Adjusting the stability of metal-organic frameworks under humid conditions by ligand functionalization[J]. *Langmuir*, 2012, 28(49): 16874-16880.
- [91] TIAN Q, JIA X H, YANG J, *et al.* Polydopamine-stabilized ZIF-8: Improved water stability and lubrication performance[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 578: 152120.
- [92] QIU Z W, SHAO X, CHEN Y, *et al.* Enhanced water permeability and rejection of As(III) in groundwater by nanochannels and active center formed in nanofibrillated celluloses UF membranes with ZIF-8[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 646: 120255.
- [93] TANAKA S, TANAKA Y. A simple step toward enhancing hydrothermal stability of ZIF-8[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(22): 19905-19912.
- [94] SON Y R, RYU S G, KIM H S. Rapid adsorption and removal of sulfur mustard with zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-67[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 293: 109819.
- [95] HU C H, KANG S J, XIONG B Q, *et al.* Selective recovery of Ag(I) from industrial wastewater using zeolite imidazolate framework-8: Performance and mechanisms[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(14): 14214-14225.
- [96] ALINEJAD A, SADEGHI S, GHADERPOORI M, *et al.* High adsorption of methylene blue from aqueous solutions using leaf-shaped ZIF-8[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021, 101(14): 2354-2367.
- [97] HUO J B, XU L, YANG J C E, *et al.* Magnetic responsive Fe₃O₄-ZIF-8 core-shell composites for efficient removal of As(III) from water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 539: 59-68.