

# 分子作用一小步,光电性质一跨步 ——有机共轭小分子晶体薄膜中存在半导体本征光 生自由载流子的实验证明\*

翁羽翔<sup>†,1)</sup>

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室(筹) 北京 100190)

2015-11-14收到

† email: yxweng@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20160205

在漫长的人类物质文明的进程中,总有那么一条主线贯穿始终,那就是道法自然。这道便是人们所掌握的原理以及手段。

分子间相互作用的间距对物质性质及功能的影响至关重要。自然界光合生物仅仅用少数的几类色素分子便实现了光的捕获、能量传递和电荷分离的过程,最终演化出一个丰富多彩的生命世界。对光合反应系统的结构和功能的深入研究揭示,光合系统只是通过调控色素分子间的聚集方式和相互作用的距离,就能够让相同的色素分子承担不同的角色<sup>[1, 2]</sup>。例如光合反应中一对起着电荷分离作用的叶绿素特殊对,其分子平面间距为4 Å<sup>[3]</sup>,而其他分子间距大于6 Å的色素分子只能参与捕光和传能过程。可见光合过程的法则是距离决定角色。

物理学家通过实现硅原子间的共价成键作用,制备了半导体三维晶体材料,在原子轨道分裂能级的基础上实现了能级连续的导带和价带,并形成了光学跃迁的能隙。进一步引入P-N结电场,实现集太阳光捕获、电荷分离及电流输出的无机类半导体光伏电池。目前无机类半导体光伏电池的光电转化效率对于单晶硅而言接近25%,砷化镓达40%。相比于自然界约1.5%光合转换效率,可以说是道法自然又高于自然的成功案例。

在光合模拟及光电转化的道路上,化学家也一直没有停步。经过数十年的研究与推广,有机半导体已经在多个领域中获得了成功的应用,如有机发光二极管、有机晶体管、有机光电池等。

相对于传统的无机半导体,有机材料具有成本低、重量轻及柔性等潜在优势而备受关注。尽管如此,有机半导体到底是否形成能带结构并实现光生自由载流子的带隙激发,长期以来一直是一个备受争议的问题。

我们研究组和中国科学院长春应用化学研究所的闫东航课题组合作,开展有机小分子晶体薄膜光生载流子形成机理研究,应用飞秒时间分辨中红外及可见—近红外谱段瞬态吸收光谱结合其他手段,证明了有机共轭小分子晶体薄膜中存在半导体本征光生自由载流子,论文发表于2015年11月27日的*Scientific Reports*上<sup>[4]</sup>。

在该研究工作中,闫东航课题组利用自创的分子束弱外延生长的方法制备酞菁锌晶体薄膜(图1)。和由直接蒸镀法制备的薄膜相比,弱外延生长方法制备的酞菁锌晶体薄膜分子间距在晶胞 $a$ 轴方向上缩短了约0.1 Å,并且大大提高了薄膜的结晶度<sup>[5]</sup>。超快光谱实验研究表明,光激发在直接蒸镀的薄膜中仅仅是激子激发,而在弱外延生长的薄膜中能够产生带隙激发的自由载流子。从而证明了有机小分子晶体半导体薄膜光激发能够形成本征光生自由载流子。分子间距只是0.1 Å的变化就能驱使材料的电子态由孤立的分子轨道变成连续的能带。

不同于无机半导体,人们对有机半导体光激发过程理论描述依然没有达成共识。有机半导体和无机半导体的主要区别在于:无机半导体为原子间强的共价键相互作用,而有机半导体分子间的相互作用通常为弱的范德瓦尔斯作用,使得分子轨道具有高的定域性,难以形成电子态的能带结构;有机半导体具有较小的介电常数,对库

\* 国家自然科学基金(批准号: 20925313, 20933010)资助项目,中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号: KJCX2-YW-W25, KJCX2-YW-M11)

1) 该研究论文原署名顺序为: 何小川、朱刚贝、杨建兵、常皓、孟庆宇、赵宏武、周新、岳帅、王专、时金安、谷林、闫东航、翁羽翔。

仑作用屏蔽效应小，不利于电荷分离；有机半导体晶格的长程有序性低于无机半导体，使得电荷更容易在空间上定域化<sup>[6]</sup>。基于上述原因，有机半导体的光激发通常被认为是激子态（处于束缚状态的电子—空穴对）激发，并采用分子轨道描述其电子态。而随后产生的载流子属于次生载流子，即激子通过外加电场或具有不同化学势的界面电离过程产生。人们之所以对于有机半导体光生载流子的形成及演化过程的本质没能获得清晰的物理图像，是因为难以获取其本征态的性质。所谓的本征态性质指的是光生载流子

是直接由光激发产生的，而不是由激子经其他因素如杂质、接触效应、晶界等次级电离导致的次生载流子。因此对探测手段带来一定的限制，即必须采用非接触式的测量方法，如光学测量。

另外有机半导体自身也有引起混淆的地方。有机半导体通常指的是两类不同的材料，一类是有机共轭聚合物，由于该类聚合物高分子链的柔韧性很难形成单晶结构；另一类是含平面共轭 $\pi$ 键的有机小分子晶体。尽管两者在光电性质方面具有许多相似之处，但由于两者结构上的差异，使得含柔性链的聚合物更倾向于载流子的局域化形成极化子，其电子态用分子轨道描述；而有机小分子晶体具有刚性的晶体结构，有利于电子态波函数的空间离域，其电子态在分子轨道图像的基础上，极有可能进一步形成类似于无机半导体的能带结构。

随着有机小分子晶体结晶技术的发展及相关研究的深入，越来越多的实验现象倾向于在高度结晶的有机小分子半导体材料中光子的吸收可能导致形成自由载流子的观点。尽管国际上对某些平面共轭 $\pi$ 键有机小分子晶体与薄膜的角分辨光电子谱研究表明，其最高占据轨道体现出能带结构的特征，也观察到分子晶体的霍尔效应及迁移率随温度降低而上升的现象。这些证据都指向有机小分子晶体存在能带结构。同时，由超快时间分辨泵浦—太赫兹探测实验得出的瞬态光电导结果

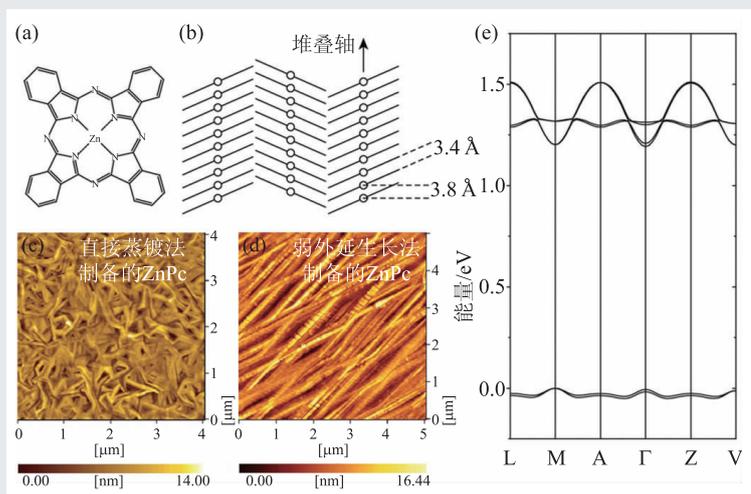


图1 (a)酞菁锌的分子结构；(b)酞菁锌在分子晶体中的堆叠结构；(c)和(d)分别为低结晶与高结晶度酞菁锌薄膜的原子力显微镜图；(e)完美的酞菁锌晶体的能带结构

也表明光激发能够在一些有机小分子单晶中产生自由载流子<sup>[7]</sup>。然而有机半导体电子态结构介于两个极端图像，即分子轨道描述和能带描述之间的尴尬地位，目前对于有机半导体光激发过程通常认为是分子型的激子态激发。

针对以上争议，项目组对弱外延生长和直接蒸镀的酞菁锌薄膜开展稳态与超快时间分辨中红外、近红外及可见光谱学研究。原则上时间分辨太赫兹光谱和超快时间分辨中红外光谱都能够用于本征态光生载流子的测量，其差别在于前者只能给出瞬态光电导的信息，而后者能够依据物质红外光谱指纹特征，结合可见及近红外谱段的信息，不仅能够探测到光生自由电子，还能够探测到相应的空穴。为此，实验在以下方面提供了证据：(1)由稳态吸收光谱中指出可能的带隙跃迁光谱组分；(2)变温吸收光谱及变温选区电子衍射实验支持带隙跃迁组分；(3)通过理论计算揭示酞菁锌单晶为直接带隙半导体，能够产生荧光辐射，尽管此前从未报道过酞菁锌的电致发光现象；(4)可能的带隙跃迁吸收光谱峰位与光致发光峰位的微小差异支持带隙跃迁；(5)低温变温荧光光谱的电子—声子耦合等分析支持带隙跃迁；(6)电致发光光谱和光致发光光谱的一致性支持载流子复合发光；(7)超快时间分辨可见及近红外光谱表明完全电离和部分电离酞菁锌阳离子的存在，前者对应

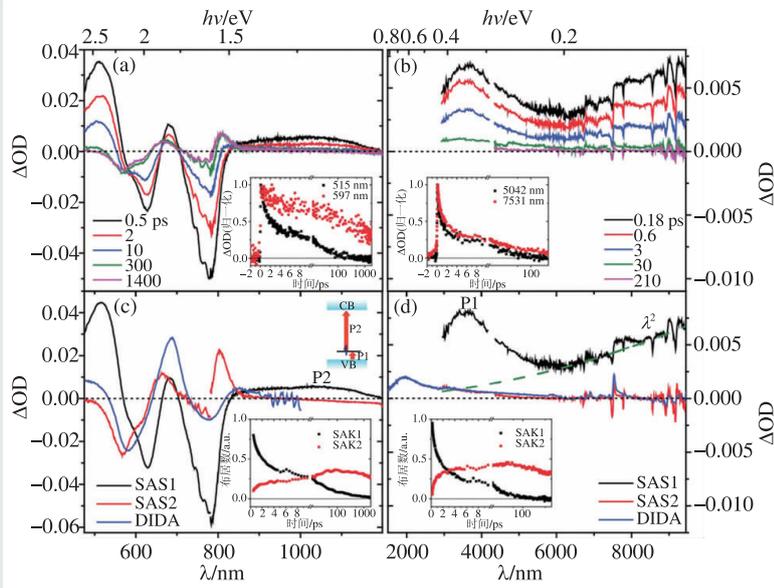


图2 弱外生长酞菁锌单晶薄膜的飞秒时间分辨可见—近红外—中红外瞬态吸收光谱 (a)飞秒时间分辨可见—近红外瞬态吸收光谱及典型探测波长处的动力学(插图); (b)飞秒时间分辨中红外瞬态吸收光谱及典型探测波长处的动力学; (c)奇异值分解法拆分出的两个可见—近红外瞬态吸收光谱组分(SAS1, SAS2)和相应的动力学(SAK1, SAK2);  $I_2$ 氧化ZnPc薄膜形成 $ZnPc^{\delta+}$  ( $0 < \delta < 1$ )后的差谱(DIDA); (d)奇异值分解法拆分出的两个中红外瞬态吸收光谱组分(SAS1, SAS2)和相应的动力学(SAK1, SAK2)

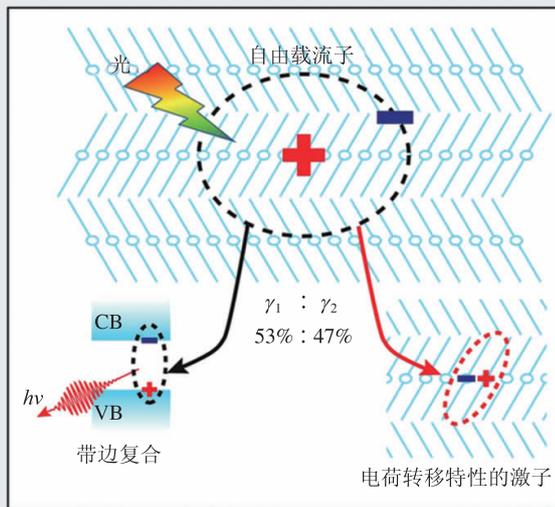


图3 研究结果揭示, 在高度结晶的酞菁锌薄膜中光吸收首先产生自由的载流子, 这些载流子一边通过带边跃迁复合并发出荧光一边快速地局域化为具有电荷转移特性的激子

于空穴, 后者对应于电荷转移型激子态; (8)时间分辨中红外光谱证明自由电子的存在; (9)时间分辨中红外激光光谱证明离域态空穴的存在, 寿命和自由电子的一致。最后由此测定出本征态光生载流子的寿命约6.8 ps, 对应载流子沿分子平面堆积方向的扩散长度为4.2 nm, 相当于11个分子的间距。带隙激发后约一半的载流子参与带隙复合并发出荧光, 另一半则复合成寿命约为1.48 ns、空间定域尺度约为一个分子大小、束缚能为0.28 eV的电荷转移型激子态, 如图2和图3所示。

尽管观测到的自由载流子寿命很短, 但确凿地证明了光生本征载流子的存在, 为有机小分子半导体材料光吸收产生自由载流子给出了直接的实验证据, 揭示了分子间距

对于有机小分子半导体光电性质的调控中起着四两拨千斤的作用。该研究表明有机小分子半导体与无机半导体在光电性质及电子态结构上没有绝对的界限, 为后续通过调控分子间距提高有机半导体的性能提供了新思路。

“在科学上没有平坦的大道, 只有不畏劳苦, 沿着陡峭山路攀登的人, 才有希望达到光辉的顶点”。承担这项研究工作的第一作者何小川博士表现出了巨大的勇气和信心。回头来看, 这是一场胜负决断于0.1 Å的豪赌, 一场看不见硝烟的格斗: 何小川博士用完了修研博士规定的最长期限, 第二作者朱刚贝博士在搭建时间分辨率中红外激光光谱仪的过程中黯然负伤。尽管如此, 他们还是笑到了最后。

## 参考文献

- [1] 翁羽翔. 物理, 2007, 36: 817
- [2] 翁羽翔. 物理, 2010, 39: 331
- [3] Kamiya N, Shen J R. PNAS, 2003, 100: 98
- [4] He X C, Zhu G B, Yang J B *et al.* Sci. Rep., 2015, 5: 17076
- [5] Wang H B, Zhu F, Yang J L *et al.* Adv. Mater., 2007, 19: 2168
- [6] Ciuchi S, Hatch R C, Höchst H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108: 256401
- [7] Ostroverkhova O, Cooke D, Hegmann F *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 162101