

单线态分裂的超快光谱学研究

张博 张春峰 李希友 王睿 肖敏

Ultrafast spectroscopic study for singlet fission

Zhang Bo Zhang Chun-Feng Li Xi-You Wang Rui Xiao Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 094210 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.094210

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.094210>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

采用瞬态 EL 和延迟 EL 测试方法研究磷光掺杂体系的内部发光过程

Research on the emission process of doped PhOLED by transient EL and delay luminescence measurement

物理学报.2014, 63(21): 217801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217801>

掺铒光纤中亚稳态粒子振荡和慢光时间延迟关系研究

Study on the relationship between the population of metastable state and time delay in an erbium-doped optical fiber

物理学报.2013, 62(21): 214205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.214205>

基于注入半导体激光器的微波副载波相位调制信号产生

Generation of microwave subcarrier phase modulation signal based on optical injection into a semiconductor laser

物理学报.2012, 61(5): 054208 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.054208>

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

## 单线态分裂的超快光谱学研究\*

张博<sup>1)</sup> 张春峰<sup>1)†</sup> 李希友<sup>2)</sup> 王睿<sup>1)</sup> 肖敏<sup>1)3)‡</sup>

1) (南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 物理学院, 南京 210093)

2) (中国石油大学(华东), 理学院, 青岛 266580)

3) (阿肯色大学物理系, 费耶特维尔市, 美国 72701)

(2015年2月9日收到; 2015年3月18日收到修改稿)

有机分子中的单线态分裂过程能将单个光激发的单线态激子转化成两个三线态激子. 借助此载流子倍增效应, 太阳能电池可以更有效地利用太阳光谱中的高能光子, 进而突破单结太阳能电池效率的理论极限. 因此, 单线态分裂备受关注. 本文回顾学术界对单线态分裂物理图像的认识以及争议, 结合课题组近年来的一些结果, 重点总结此领域中运用瞬态光谱学方法取得的实验进展, 讨论有关多激子中间暗态机理的不同观点, 并介绍单线态分裂材料的发展以及器件应用.

关键词: 瞬态光谱, 分子间作用, 三线态激子, 有机光伏电池

PACS: 42.50.Md, 78.47.jb, 78.47.jd, 78.47.jm

DOI: 10.7498/aps.64.094210

## 1 引言

近些年, 以光电转换为代表的太阳能利用技术得到巨大发展, 使太阳能在能源结构中逐渐占据重要地位. 这一技术的发展对于缓解化石能源危机, 减少环境污染, 具有突出意义. 随着半导体工艺水平的进步, 太阳能电池的效率日益接近理论极大值. 如何降低成本, 突破现有理论框架下的效率极限, 成为太阳能电池研究的核心问题.

一般认为, 单结太阳能电池的效率极值为33%, 此即细致平衡效率极限 (detailed balance limit of efficiency) [1]. 这是诺贝尔奖得主 Shockley 教授和他的助手 Queisser 在 1961 年通过理论计算得出的, 因而也被称为 Shockley-Queisser 极限 (简称为 SQ 极限) [1]. 细致平衡原理的推导过程中设定了一些物理假设, 其中最重要的是吸收一个光子只能产生一个电子空穴对, 且高于带宽的能量将以热能的形式损失. 然而, 如果重新审视相应的

物理基础, 这一假设是有可能避开的. 最近, 一些新的太阳能电池设计理念被提出, 如热载流子电池 [2-4] 和多激子产生电池概念 [5-7]. 多激子产生 (multiple exciton generation, 简称为 MEG), 指吸收一个光子可以产生多个电子空穴对 [8]. Hanna 和 Nozik 提出具备多激子效应的单结太阳能电池能有效减少热损失, 将光电转换效率极限由原来的 33% 提高到 45% [8].

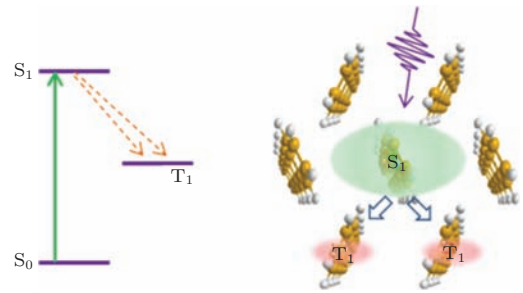


图1 单线态分裂过程示意图 [9]

Fig. 1. The schematic diagram of singlet-fission process [9].

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB932903, 2012CB921801) 和国家自然科学基金 (批准号: 91233103, 61108001, 11227406, 11321063) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cfzhang@nju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: minxiao@nju.edu.cn

多激子产生过程包括两类: 一是在半导体量子点材料中由尺寸限制效应引起的载流子倍增现象(carrier multiplication)<sup>[10,11]</sup>; 二是在有机半导体材料中与自旋相关的单线态分裂现象(singlet fission)<sup>[12]</sup>, 也是本文重点关注的对象. 这两个过程都避开了SQ极限中的物理假设, 为器件效率的突破奠定了物理基础. 在有机材料体系中, 单线态分裂是指当单线态激子的能量两倍于三线态激子能量时, 光激发产生的一个单线态激子转化为两个三线态激子的过程(图1)<sup>[12,13]</sup>. 它不同于单线态三线态之间的系间穿越(intersystem crossing)过程. 因为后者需要自旋翻转, 所以发生的速度缓慢. 而单线态分裂满足自旋守恒条件, 可具有极高的转换速率.

1965年, 在解释蒽晶体的光物理现象时, 单线态分裂概念被第一次提出<sup>[14]</sup>. 随后, 这一机理在并四苯晶体荧光的磁场效应中进一步证实<sup>[15-17]</sup>. 尽管早在上世纪四五十年前单线态分裂就已发现, 但当时未得到足够关注. 直到近些年, 由于其在有机光电器件特别是有机光伏电池方面的应用前景, 才使单线态分裂的研究受到重视. 目前已在众多体系中观察到单线态分裂现象, 包括并苯(acenes)及其衍生物<sup>[12,18-23]</sup>、聚合物(polymers)<sup>[24-27]</sup>、类胡萝卜素(carotenoids)<sup>[28]</sup>等, 其中并苯材料的研究最引人注目, 以此为基础的器件应用也取得了一些突破性进展<sup>[13,29]</sup>. 目前, 基于单线态分裂的有机光伏器件, 其峰值外量子效率已经超过100%<sup>[30]</sup>. 另外, 科学家在并五苯晶体和硒化铅量子点的界面处获得高效而快速地共振三线态激子能量转移<sup>[31]</sup>. 这些工作有助于优化光伏器件结构以及提高最终的转换效率, 为有机与无机材料的复合提供了方向.

本文将结合课题组关于并四苯材料的一些研究成果, 简单回顾在并苯分子晶体材料中围绕单线态分裂过程所展开的最新超快光谱研究, 并尝试总结目前大家关注争论的主要问题, 同时对单线态分裂太阳能电池的现状与未来进行了说明和展望.

## 2 物理图像

2010年, Michl教授曾总结了早期单线态分裂机理的研究结果<sup>[12]</sup>, 其主要物理框架是基于Merrifield的描述三线态激子湮没过程的理论<sup>[32,33]</sup>. 近些年这方面的研究又取得了一系列显著进步, 在一

系列关键问题上提出了诸多新的观点. 单线态分裂过程一般表示为

$$S_0 + S_1 \rightleftharpoons {}^1(\text{TT}) \rightleftharpoons T_1 + T_1. \quad (1)$$

也就是说, 一个处于基态(ground state, 简称为 $S_0$ 态)的分子被光激发到第一单线态(the lowest-excited singlet state, 简称为 $S_1$ 态), 然后将其能量分享给邻近处于 $S_0$ 态的分子, 二者形成一个中间态. 这个中间态为关联的三线态激子对(triplet pair, 简称为 ${}^1(\text{TT})$ 态), 整体表现为自旋单线态, 其总能量与 $S_1$ 态相近. 经过一段时间后, 三线态激子对失去相干性, 扩散形成两个独立的三线态激子(triplet state, 简称为 $T_1$ 态). 此中间态又称为多激子态(multiexciton state, 简称为ME态), 尽管其在激子分裂过程中起到非常重要的作用, 但它的物理实质还有待揭示.

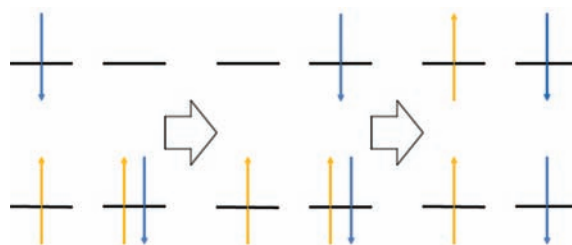


图2 单线态分裂间接机理示意图

Fig. 2. The charge-transfer mechanism of singlet fission.

理解从单线激子态转换到中间态的过程是揭示单线态分裂机理的关键, 也是被广泛争论的问题. 传统的观点认可电荷转移的物理图像, 即单体间的连续单电子跳跃模式<sup>[12,34]</sup>. 当电荷转移态(charge transfer state, 简称为CT态)与初始单线激子态在能量上接近时,  $S_1$ 态先转变成CT态, 再由CT态生成 ${}^1(\text{TT})$ 态, “两步”完成单线激子态向中间态的转换过程, 这一机理也被称作“间接”模型(图2). 这里, 电子局域在单分子中, 量子态用单电子模型近似描述. 近几年, 一些新的理论和实验开始倾向于初始单线态直接转换到中间态的物理图像, 这一“直接”模型主要是从量子力学的角度来全新阐释单线态分裂现象. 事实上, 近距离的电子间具有高度关联性, 其能态特性有别于单电子近似下的性质, 传统理论存在一定缺陷. 对此, Zimmerman等用关联波函数的量子计算方法, 不仅从理论上推导出多激子中间态的存在, 而且计算出电荷转移态的能级位置过高, 因而单线态分裂不

太可能通过绝热的电荷转移过程发生<sup>[35-37]</sup>. 考虑到近距离分子间存在强关联作用, 并苯晶体中的 $\pi$ 电子在短程相互作用的主导下, 能级特性会产生变化. 同时, 分子间的运动导致了近简并的 $S_1$ 态和ME态直接耦合, 从而促使二者之间发生非绝热的布居转移<sup>[36,37]</sup>. 如图3所示, 系统最初被激发到具有亮态( $S_1$ 态)特性的高绝热曲线, 然后在势能面交叉处转移到具有暗态(ME态)特性的低绝热曲线上, 完成粒子数的转移. 总的来说, 分子间的相互作用是“直接”机理的关键因素.

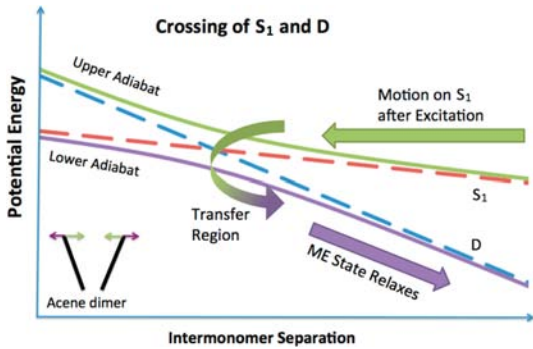


图3 并五苯中的电子和原子核的相互作用导致粒子数由亮态转移到暗态<sup>[37]</sup>

Fig. 3. Electronic and nuclear coupling that leads to population transfer from the bright to dark state in pentacene<sup>[37]</sup>.

在继承 Zimmerman 等的理论的基础上, Zhu 提出 $S_1$ 态和ME态最开始就处于量子相干叠加状态下, 所以光激发单线态激子后立刻就会出现伴随的多激子态<sup>[38-40]</sup>. 把经过一段时间退相干后达到的多激子态称为ME'态, 则单线态分裂过程的表达

式更改为

$$[S_1 \Leftrightarrow ME] \rightleftharpoons ME' \rightleftharpoons T_1 + T_1. \quad (2)$$

可以说,  $S_1$ 态和ME态之间必须存在强电子耦合效应才能导致量子叠加态, 这里的相互作用比 Zimmerman 理论中的更强.

Friend 和 Baldo 教授等对并苯体系内结构截然不同的分子晶体的分裂速率进行了总结, 试图给出一个适用广泛的统一理论模型<sup>[41]</sup>. 初始的单线激发态与生成的三线态激子对之间耦合能的大小 ( $V = \langle S_1 S_0 | \hat{H} | TT \rangle$ , 简称为  $V$ ) 在影响单线态分裂速率的因素中担当重要角色. 一方面, 早期计算的  $V$  值很小, 以致无法从能态耦合的角度推断出可观测的分裂速率, 故提出激发的电荷跳跃机理<sup>[34]</sup>或电荷转移中间态参与的超交换作用<sup>[12,42]</sup>. 另一方面, Zhu 的观点中最初被激发的亮态处于 $S_1$ 和 $^1(TT)$ 的量子相干叠加态<sup>[39]</sup>, 则又把  $V$  值预估过强. 综合来看, 随着 $S_1$ 和 $^1(TT)$ 态的电子耦合能  $V$  增加, 单线态分裂机理由非绝热能量转移过程逐渐演变成绝热的能量转移过程(图4). 另外, 在理论计算与实验结果的匹配过程中, Zhu 发现 $S_1$ 与 $^1(TT)$ 态的相干叠加并不是必要条件, 甚至在忽略相干性的前提下单线态分裂的速率也可达到最大值. 反倒是CT态在分裂中的作用不可忽视, 在时间分辨双光子光电子发射谱中观察到的光激发量子叠加态, 很可能是 $S_1$ 和CT态的叠加<sup>[38-40]</sup>. 在最新设计的给体受体结合的分子内部单线态分裂研究中, CT态的重要性被进一步证实<sup>[43]</sup>.

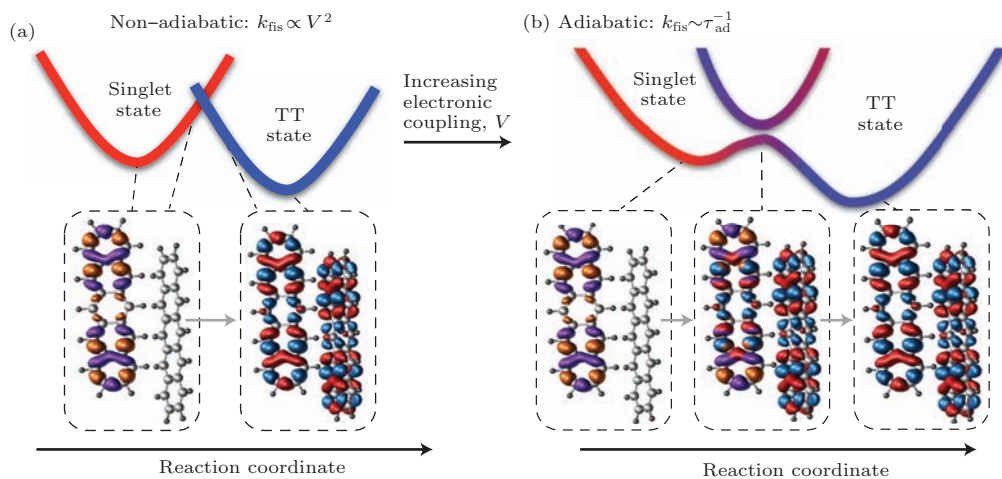


图4 随着 $S_1$ 和TT能级之间的耦合能  $V$  的增加, 分裂机理由(a)非绝热能量转移, 变为(b)绝热能量转移<sup>[41]</sup>  
Fig. 4. As the coupling  $V$  between the  $S_1$  and  $TT$  states increases, the fission process transitions from non-adiabatic (a) to adiabatic (b) energy transfer<sup>[41]</sup>.

### 3 实验进展

“单线态分裂”材料家族的成员在持续壮大<sup>[12,44]</sup>, 但到目前为止, 还只有并四苯<sup>[45]</sup>、并五苯<sup>[46,47]</sup>, 1, 3-二苯基异苯并呋喃<sup>[48–50]</sup>、茈二酰亚胺<sup>[51]</sup>和玉米黄素等<sup>[28]</sup>少数化合物中三线态激子的产率能接近200%. 大部分相对无序的固体材料中的结果并不理想, 人们对于究竟是哪些因素促使分裂的发生始终缺乏足够认知. 例如加州大学河滨分校的Bardeen教授在几种合成的并四苯共价连接二聚体结构中发现了单线态分裂现象, 其效率相对并四苯晶体却低很多<sup>[20,52]</sup>. 类似地, 在一系列共价键连接的1, 3-二苯基异苯并呋喃二聚体中, 单线态分裂的效率也显著小于其晶体材料<sup>[34,53]</sup>. 另外, 并五苯单晶和真空沉积薄膜的对比实验反映出单线态分裂在多晶薄膜中被一定程度抑制<sup>[54]</sup>. 通过这些实验容易推断, 固体结晶度对单线态分裂的效率有一定影响. 然而, 研究人员随后在某些无定型固体<sup>[55]</sup>和溶液体系<sup>[23]</sup>中均观测到高效的分裂现象, 这又说明长程有序性或许并非是必要条件. 因此, 寻找更适合单线态分裂进行的分子间排列方式和作用强度值得科研工作者继续努力.

本文总结了有关并四苯和并五苯材料的最新实验进展, 这是两种研究最广泛的非常典型的体系. 在并五苯中, 单线态激子的能量高于三线态激子能量的两倍 ( $E_{S_1} > 2E_{T_1}$ ), 单线态分裂是一个放热过程, 其高效快速的分裂过程易于接受; 在并四苯中, 单线态激子的能量低于三线态激子能量的两倍 ( $E_{S_1} < 2E_{T_1}$ ), 因而理解能量差的补偿机理就变得重要, 不同模型给出的解释具有极大争议. 早年对于单线态分裂的研究方法主要涉及荧光、光电流等稳态特征的磁场效应以及温度依赖关系<sup>[17,56–62]</sup>. 随着超短脉冲激光技术的不断发展, 各种瞬态光谱技术为单线态分裂领域的研究提供了更直观的动力学信息, 使人们对其物理图像的认识不断深入.

#### 3.1 瞬态吸收光谱

瞬态吸收(transient absorption, 简称为TA)光谱技术是一种常用的时间分辨手段, 它是探测电子激发态动力学信息最有效的工具. 这一技术基于抽运探测(pump-probe)实验配置, 用一束抽

运脉冲光激发样品, 再用另一束脉冲光探测样品被激发前后所产生的透过率(transmission, 简称为 $T$ )变化, 即瞬态吸收, 并通过改变抽运光和探测光之间的时间延迟来获得样品在不同时刻下的透过率微分( $\Delta T/T$ ).  $\Delta T/T$ 为负值的区域对应光致吸收(photoinduced absorption, 简称为PIA)的瞬态组分,  $\Delta T/T$ 为正值的区域对应受激辐射(stimulated emission, 简称为SE)或者基态漂白(ground state bleaching, 简称为GSB)的瞬态组分. 这些不同的组分往往交织在一起, 给数据处理和具体认定增加了难度. 不同的激发态类型(单线态激子、三线态激子、极化子、电荷)都具有一个独特的PIA谱, 如果它们各自的特征被区分和确认, 那么就可以推断出其粒子数动力学过程. 至今, 有关并苯材料及其衍生物的瞬态吸收光谱实验不断涌现<sup>[9,19,23,41,45,47,54,63–74]</sup>.

##### 3.1.1 并五苯

在并五苯中, 单线态激子能量比三线态激子能量的两倍约高出110 meV, 分裂过程是放热且不可逆的<sup>[19]</sup>. 起初, 并五苯的研究不如并四苯<sup>[16,17,45,75,76]</sup>和并三苯<sup>[62,77,78]</sup>的多, 一是因为并五苯体系几乎不发光, 二是因为其内部过程发生太快, 对测试要求高. 这造成了并五苯的光物理机理比较模糊. 尽管已有一些超快光谱的实验<sup>[19,47,54,63,79,80]</sup>及理论<sup>[35]</sup>出现, 并五苯中单线态激子的弛豫通道被分别解读为准分子<sup>[63]</sup>、阳离子<sup>[54]</sup>或者内部转换双激子<sup>[81]</sup>的形成, 而单线态分裂的参与仍具争议性. 为此, Friend教授研究组实施了改变温度和入射角度的宽谱抽运探测实验<sup>[66]</sup>, 最终确认了TA谱中620 nm和650 nm处的负信号是抽运光热效应导致的伪迹, 并非形成了准分子、阳离子等粒子, 而720 nm的PIA峰和正入射时隐藏的530 nm PIA峰均归结为三线态激子的跃迁( $T_1 \rightarrow T_n$ ) (图5). 另外, 并五苯/富勒烯双层膜结构中电荷的产生也被证明是由长寿命的三线态激子经过远距离扩散在异质结处分离所致<sup>[47]</sup>. 并五苯中快速的单线态分裂过程有力地超越辐射跃迁等其他过程, 也完全排除了系间窜越的可能性. Friend组还进行了改变激发波长的宽谱瞬态吸收实验<sup>[67]</sup>, 其TA谱的时间分辨率小于20 fs, 光谱覆盖范围在500–1000 nm之间. 结果表明, 三线态激子产生时间只需80 fs, 并且不依赖于激发波长的改变, 证实了分裂起源于非平衡的离域态.

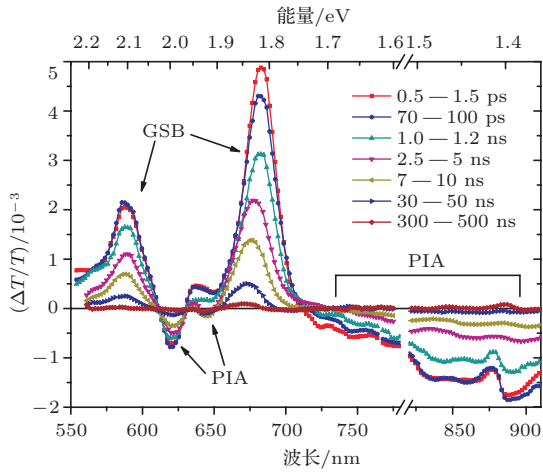


图5 蒸镀在硅衬底上的并五苯薄膜瞬态吸收光谱 [66]

Fig. 5. TA spectra for a pentacene film deposited on a silica substrate [66].

### 3.1.2 并四苯

并四苯中单线态激子能量低于两倍的三线态激子能量, 分裂缺失的能量需额外的热能或其他渠道的能量弥补. 过去, 荧光强度对磁场大小和取向的依赖效应 [17,58]、延迟荧光中的量子拍现象 [82,83] 都直接证明: 常温下, 并四苯晶体中存在单线态分裂. 然而逐渐冷却样品, 上述效应的强度均减弱, 甚至在低温下消失, 于是热能驱动单线态分裂的观点就显得顺理成章. 针对并四苯多晶薄膜的飞秒脉冲整形实验也恰恰说明了激发适当的声子模式可以提高单线态分裂的效率, 晶格振动是促使粒子数转移的驱动力 [64]. 2009年, Thorsmølle 等从测得的并四苯晶体 TA 谱中得出三线态激子有两种产生渠道的结论 [54]: 一部分由较高能量的振动能级 ( $S_n$ ) 直接分裂获得 ( $S_n \rightarrow 2T_1$ ), 因为能量上满足  $E_{S_n} > 2E_{T_1}$ , 时间量级为亚皮秒; 剩下一部分则是由最低激发单线态获得的 ( $S_1 \rightarrow 2T_1$ ), 因为需要额外的热能驱动, 速度较慢 (50 ps). 作者把 1.67 eV

检测波长的抽运-探测曲线对应三线态激子的动力学过程 ( $T_1 \rightarrow T_n$ ), 其快慢两个上升沿恰好反映上述两种渠道. 变温实验表明: 低温下 0.3 ps 的上升沿依然存在, 而 50 ps 的上升过程消失, 从而支持了热驱动理论.

2013年, 剑桥大学卡文迪什实验室的 Friend 教授研究组采用低功率宽谱变温的瞬态吸收实验, 直接监控辐射的单线态和非辐射的三线态粒子数变化情况 [70]. 从整个 10—270 K 温度范围的数据来看, 单线态激子初始的衰减过程 ( $< 200$  ps) 完全不随温度改变, 并且此衰减过程与三线态激子的增长过程在各个温度下都严格匹配. 于是, Wilson 等断定单线态激子分裂的本征动力学过程与温度无关. 但是, 紧随初始衰减之后的过程 ( $> 200$  ps) 却显示出清晰的温度依赖关系. 如图 6 所示, 当温度降到 100 K 以下, 最初 100 ps, 单线态分裂顺利进行, 单线态和三线态激子保持动态平衡. 随后 100 ps 到 1 ns, 三线态激子数迅速下降到峰值的 50%. 这一方面是因为能量缺失导致三线态激子对的分离过程被冻结 [84]; 另一方面是因为光直接激发了一部分粒子到缺陷态, 缺陷态激子并不能进行单线态分裂 [68,85]. 至于低温下单线态分裂的能量守恒如何得到满足, 作者推测三线态激子对与单线态激子的能量可能比之前评估的更接近, 或者仍然存在某种迄今未明的物理现象促使了低温下的内部转换过程.

为解释并四苯材料中单线态分裂机理的争议, 我课题组对并四苯单晶和多晶薄膜样品细致地进行了一系列宽波段抽运探测实验 [9,73]. 其中, 1.50 eV 检测波长的动力学过程可类比 Thorsmølle 文章中 1.67 eV 检测波长的过程. 我们认为此信号是由单线态和三线态激子的光致吸收共同组成, 亚

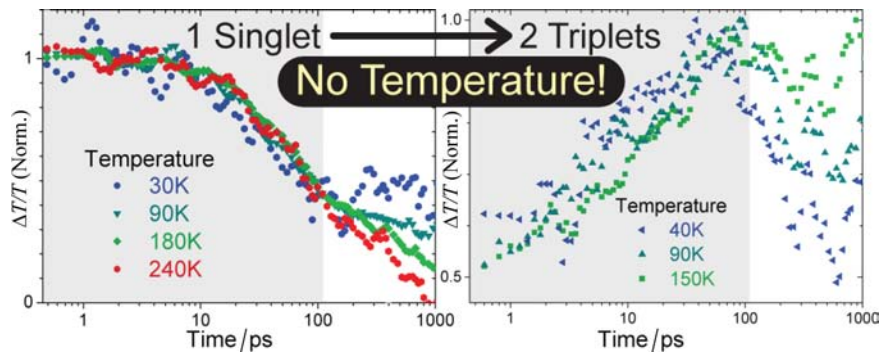


图6 并四苯薄膜单线态和三线态激子动力学过程在温度变化下的曲线 [70]

Fig. 6. The temperature-dependent dynamics of the TA signal for singlet and triplet excitons in a tetracene film [70].

皮秒的上升沿实际对应单线态激子的光激发过程, 而高能量振动能级上的粒子在极短时间内通过电声子耦合弛豫到了最低单线激发态(图7). 正是由于GSB, SE、单线态和三线态的PIA跃迁均对TA信号有贡献, 把单一波长的信号纯粹归结为特定跃迁过程是不合理的. 多过程叠加的数据阻碍了进一步准确分析单线态分裂过程, 这里我们采用了奇异值分解(singular value decomposition, 简称为SVD)的数学办法, 分别得到了更精确的单线态和三线态激子动力学过程(图8).

在实际应用中, 材料体系的单线态分裂速率大小是决定器件效率的关键因素之一; 在基础研究中,

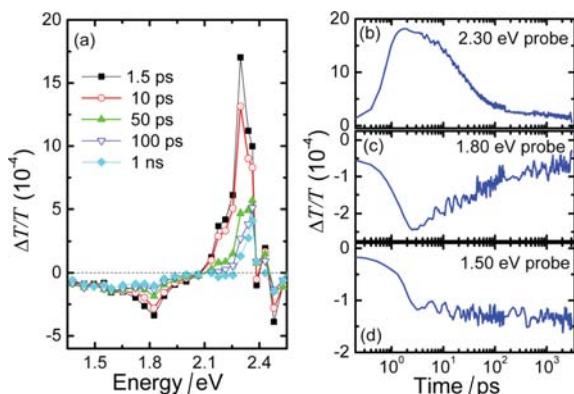


图7 (a) 不同时间延迟下并四苯薄膜瞬态吸收谱; (b)—(d) 抽运光为 3.1 eV, 检测光分别为 2.30, 1.80, 和 1.55 eV 的抽运探测曲线<sup>[9]</sup>

Fig. 7. (a) The TA spectra of the tetracene film are shown at different pump-probe delays. (b)—(d) The pump-probe traces probed at 2.30, 1.80, and 1.55 eV with the pump at 3.1 eV, respectively<sup>[9]</sup>.

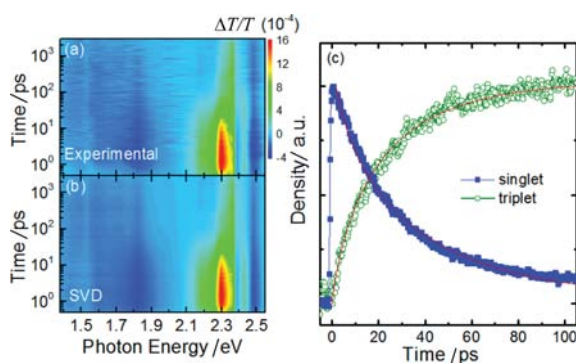


图8 (a) 瞬态吸收光谱的原始实验值; (b) 奇异值分解时间-能量矩阵得到的模拟瞬态吸收谱; (c) 通过奇异值分解办法获得的单线态和三线态激子归一化动力学曲线<sup>[9]</sup>

Fig. 8. (a) Experimental data and (b) simulation results with SVD of time-energy matrices for photoinduced transmission change ( $\Delta T/T$ ). (c) The normalized dynamics of singlet and triplet populations extracted from the experimental data with the SVD method<sup>[9]</sup>.

准确评估单线态分裂速率的依赖条件也是理解物理机理的渠道. 最初科研人员对并四苯中单线态分裂的速率未达成统一共识. Bardeen 曾把观测到的单线态激子衰减中 9.2 ps 的快过程归为单线态分裂的时间尺度<sup>[45]</sup>, 随后确认了此快过程是由单线态激子密度较高引起的激子湮没过程<sup>[68]</sup>, 最终单线态分裂的速率被普遍认同在百皮秒左右<sup>[69,70,86]</sup>.

我们用简化的速率方程, 成功地把三线态激子数  $N_T(t)$  和单线态激子数  $N_S(t)$  之间通过分裂速率  $k_{SF}$  建立联系, 公式为

$$dN_T(t)/dt \approx 2k_{SF}N_S(t), \quad (3)$$

其中  $t$  代表时间,  $N_T(t)$  代表  $t$  时刻三线态激子数,  $N_S(t)$  代表  $t$  时刻单线态激子数,  $k_{SF}$  代表单线态分裂的速率. 随后用  $N_{T0} - N_T(t)$  的曲线代替  $dN_T(t)/dt$  (二者呈正比关系), 我们发现  $N_{T0} - N_T(t)$  更接近于  $N_S^2(t)$  的曲线 ( $t < 10$  ps), 这里  $N_{T0}$  指  $t = 0$  时刻的三线态激子数. 这一结果意味着单线态分裂的速率并不是传统观念的固定常数, 而是极有可能依赖于激子数密度, 即  $k_{SF} = k_{SF0}(1 + \alpha N_S)$ . 这一关系在不同的激发功率密度下均成立(图9).

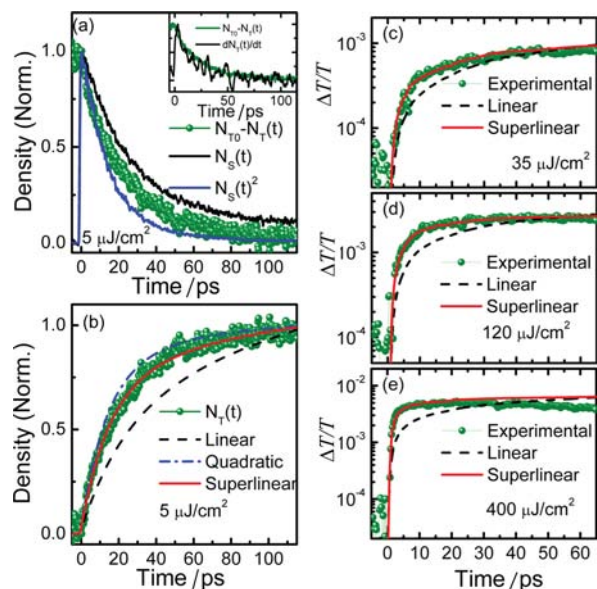


图9 单线态分裂速率与激子数密度间存在非线性依赖关系<sup>[9]</sup>

Fig. 9. The rate of singlet fission is superlinearly dependent on the density of singlet excitons<sup>[9]</sup>.

单线态分裂速率出现非线性的激子数密度依赖关系所反映的内部机理还不十分清晰. 一般说来, 激子间的相互作用可引起速率对激子浓度的非线性依赖. 有机晶体材料中, 激子间相互作用

以及分子间振动模式可以导致超辐射荧光的发生 [2,8,65,87]. 在并四苯晶体中, 一些关联的辐射体协同作用, 发出具有相干性的荧光 [65]. 由于超辐射复合的速率在较低的激子数密度下具有非线性特性, 我们推测超辐射激子也是单线态分裂速率出现非线性关系的诱因. 另外, 能发出超辐射荧光的单线态激子也不再是局域在单个分子上的, 而是离域化的. 激子离域化和速率非线性关系都反映出激子间相互作用可能在分裂过程中起到尚未意识的重要作用.

### 3.2 瞬态荧光光谱

尽管瞬态吸收光谱是研究超快物理过程的有力实验手段, 但其信号产生的根源非常复杂, 给数据分析带来了困难. 瞬态荧光光谱技术是探测被脉冲激光激发后的样品在不同时刻下所发射的荧光强度. 它基本反映的是最低激发态的动力学过程, 结果易于分析且物理意义明确. 由于并五苯等体系几乎不发荧光, 本节报道的有关时间分辨荧光 (time-resolved fluorescence, 简称为 TRFL) 光谱的实验主要是针对并四苯材料进行的.

并四苯晶体  $S_1$  态略微低于两倍  $T_1$  态的能级结构, 不仅使得单线态分裂和辐射发光 (即时荧光) 过程几乎在同一时间尺度下发生, 而且分裂的逆过程三线态激子融合 (exciton fusion) 也可以进行, 其重新产生的单线态激子又导致了延迟荧光的出现. 原则上, 监测即时荧光和延迟荧光就可以分别跟踪单线态激子和三线态激子的动力学轨迹. 为了进一步解释和确认并四苯 TA 谱中观察到的现象, Burdett 等实施了并四苯多晶薄膜的变温皮秒时间分辨荧光实验 [45,68,86]. 这类测试的优点在于灵敏度高, 可以在低于阈值的激发密度下进行, 从而避免激子-激子湮没等多体效应的干扰, 并且可测试的时间尺度更长. 并四苯中的单线态分裂原本被视为需额外热能驱动的过程 [15,34,47,88], 然而如图 10 所示, 并四苯薄膜在 298 K, 77 K 和 4 K 三个温度下, 即时荧光的初始衰减速率几乎没有差别, 均为 100 ps 左右. 另外在 298 K 和 77 K 温度下, 即时荧光的衰减也不依赖于激发波长的改变. 这些都说明单线态激子最初的弛豫并无能量门槛, 并且主要弛豫到一个暗态上. 这一工作反驳了单线态分裂需要热驱动的说法. 至于在 4 K 温度下出现的异于即时荧光和

延迟荧光现象的新辐射能级, 则可能是低温下的相变等其他因素造成的 [89].

随后, Tayebjee 等在不同时间范围内进行了并四苯的变温荧光动力学实验 [69]. 他们统一了之前看似矛盾的实验现象, 提出科研人员各自关注的动力学时间尺度不同是造成温度依赖问题上得出相反结论的重要原因. 实际上, 皮秒量级的荧光不依赖于温度; 反之, 纳秒量级下的荧光依赖于温度. 前者表明单线态激子最初必须弛豫到某个能量更低的暗态, 作者把它称为缓和态. 只有当温度足够高时, 并四苯体系依靠热振动才能正常产生独立的三线态激子 (图 11).

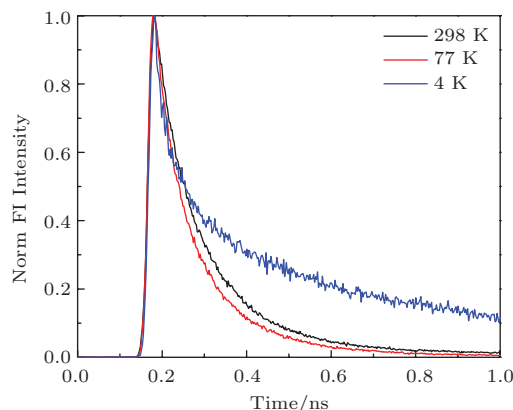


图 10 真空蒸镀并四苯薄膜分别在 298 K (黑), 77 K (红), 和 4 K (蓝) 温度下的时间分辨荧光光谱均存在一个快速衰减过程 [68]

Fig. 10. The TRFL spectra of a vacuum evaporated tetracene film at 298 K (black), 77 K (red), and 4 K (blue), exhibiting a fast initial decay at all temperatures [68].

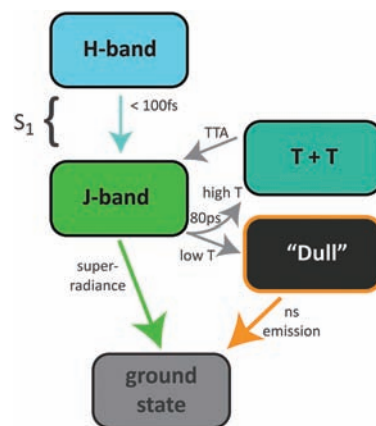


图 11 并四苯薄膜荧光动力学涉及的激子能态和物理过程示意图 [69]

Fig. 11. A cartoon representation of the exciton states and processes involved in the luminescence dynamics of tetracene thin films [69].



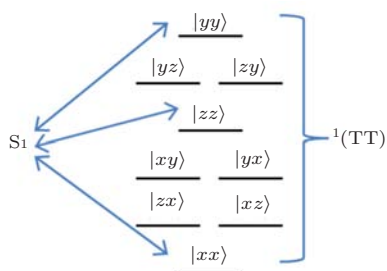


图 12 三线态激子对的九个本征态能级图

Fig. 12. The Schematic diagram of the nine triplet pair states.

简单的并四苯 TRFL 光谱实验无法回答一些关键问题, 诸如中间态在分裂中所起的作用, “间接”机理和“直接”机理如何取舍等. 科学家发现, 单线态分裂产生的三线态激子对这一中间过程可在 TRFL 光谱上产生有趣的效应, 分析这一效应可帮助了解中间态的物理本质. 分析通过单线态分裂产生的三线态激子特性是回答这些疑惑的关键. 1980年, Chabr 等发现了并四苯晶体延迟荧光中的振荡, 称之为量子拍<sup>[82]</sup>. 其原理如图 12 所示, 中间多激子态对应于三线态激子对能量, 包括九个精细能级. 无磁场时, 不同精细能级间存在相干叠加, 体现在  $S_1$  态的粒子数布居上, 量子拍的频率正好对应这些态的能级差. 2012年, Bardeen 教授研究组重新利用超快荧光手段来分析并四苯延迟荧光中的物理机理<sup>[83]</sup>. 实验显示, 相比多晶薄膜, 并四苯单晶的延迟荧光中相干振荡更强, 这说明多晶薄膜中的无序性破坏了一部分三线态激子对的自旋相干性. 图 13 为我课题组在并四苯薄膜的 TRFL 光谱中观测到的量子拍<sup>[9]</sup>, 与 Bardeen 组的结果一致. 并且经过傅里叶变换, 所得三个拍频与过去预测的三线态激子的零场劈裂常数也是一致的<sup>[90]</sup>.

量子拍的理论分析采用密度矩阵模型, 假设存在四个态, 一个单线态和三个相干叠加的三线态<sup>[91]</sup>. 如果三线态激子在零场情况下的三个本征态用  $|x\rangle$ ,  $|y\rangle$ ,  $|z\rangle$  来表示, 对于一个忽略相互作用的三线态激子对, 两个三线态激子的本征态将组合形成九个新的本征态(图 12). 由于单线态分裂是一个自旋守恒的过程, 分裂前后的总自旋应当保持一致, 即均为零. 所以这九个本征态并不能全部参与单线态分裂的过程, 只有那些在单线态上投影不为零的态才能参与单线态分裂过程. 也就是说, 只有三个三线态激子对本征态 ( $|xx\rangle$ ,  $|yy\rangle$ ,  $|zz\rangle$ ) 可以参与单线态分裂的过程, 它们之间的能级差正好对应了量子拍的三个振动频率. 总的单线态激子可

以表示为

$$|\text{Singlet}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|xx\rangle + |yy\rangle + |zz\rangle), \quad (4)$$

其中  $|\text{Singlet}\rangle$  代表单线态激子量子态,  $|xx\rangle$ ,  $|yy\rangle$ ,  $|zz\rangle$  分别代表三线态激子对的三个本征态.

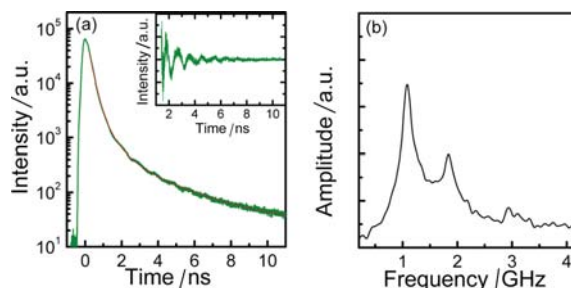


图 13 (a) 并四苯多晶薄膜的时间分辨荧光, 内图为减去多指数衰减部分后留下的振荡部分; (b) 振荡经傅里叶变换后得到频谱下的三个峰, 分别对应 1.07, 1.84, 和 2.95 GHz

Fig. 13. (a) A typical TRFL trace of the tetracene film. Inset shows the oscillations obtained by subtracting the multiexponential decay component in the TRFL trace; (b) the Fourier transform of the extracted oscillations with peaks at 1.07, 1.84, and 2.95 GHz<sup>[9]</sup>.

总之, 因为量子拍的产生需要单线态分裂发生的速率很快, 它不仅确认了中间多激子态的存在, 也反映了分裂过程更倾向于通过“直接”机理进行, 并且单线态激子和三线态激子对之间不存在非常强的电子耦合作用<sup>[83]</sup>.

### 3.3 时间分辨双光子光电子发射谱

大量的实验和理论工作提示可能存在 ME 态, 但是依赖光学跃迁的瞬态吸收和瞬态荧光技术无法直接观测到 ME 态<sup>[35,68,69]</sup>. 2011年和 2012年, Zhu 教授团队利用时间分辨的双光子光电子发射 (time-resolved two-photon photoemission, 简称为 TR-2PPE) 谱技术, 直接从电子发射谱上检测并五苯和并四苯多晶薄膜中暗的多激子中间态<sup>[38,39]</sup>. 简略来说, 就是用第一束可见波段的脉冲光激发样品, 再用第二束具有一定延迟的紫外波段的脉冲光将处于激发态的电子电离, 最后检测电离出的电子动能. 如图 14 所示, 并四苯和并五苯多晶薄膜分别在 2.32 eV 和 2.15 eV 的光激发下, 立即产生了高能量的  $S_1$  态. 并五苯薄膜中低能量的  $T_1$  态在 100 fs 后出现. 受限于测试时间范围, 并四苯薄膜中还未出现  $T_1$  态. 上述结果都符合预期的认知背景. 而出人意料的是实验结果中显示出一个和  $T_1$  态的能量、强度相似但却与  $S_1$  态同时产生的

能级, 作者把它归结为ME态. 先前报道的ME态指经过单线态激子退相干后达到的多激子态, 而这里的ME态是随着光激发立刻出现的. 也就是

说,  $S_1$  态和ME态是量子相干叠加在一起的, 亮的  $S_1$  态和暗的ME态之间存在强电子耦合效应, 也就是(2)式.

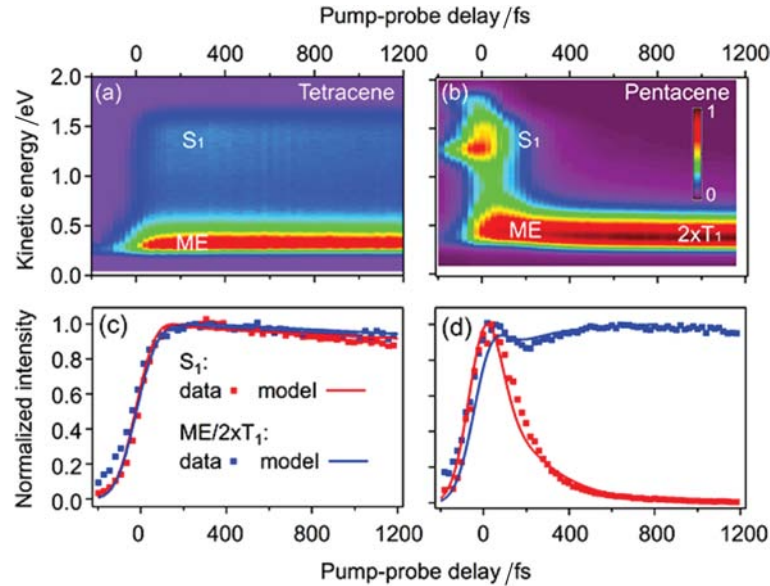


图 14 (a) 用 2.32 eV 光激发的并四苯薄膜的时间分辨双光子光电子发射谱伪彩图; (b) 用 2.15 eV 光激发的并五苯薄膜的时间分辨双光子光电子发射谱伪彩图; (c) 并四苯中归一化的  $S_1$  和  $ME/2 \times T_1$  的双光子光电子发射强度曲线; (d) 并五苯中归一化的  $S_1$  和  $ME/2 \times T_1$  的双光子光电子发射强度曲线 [40]

Fig. 14. Pseudocolor plots of TR-2 PPE spectra of tetracene (a) and pentacene (b) thin films, excited at  $h\nu_1 = 2.32$  and 2.15 eV, respectively. The lower panels show the normalized 2 PPE intensities of the  $S_1$  and the  $ME/2 \times T_1$  states for tetracene (c) and pentacene (d) [40].

尽管时间分辨的双光子光电子发射实验为量子相干机理奠定了基础, 但  $S_1$  态与ME态之间究竟如何耦合在一起则成为一个有趣话题. Zhu 教授组随后用基于多激子态的密度泛函理论给出了详细的哈密顿计算过程. 其结果表明: 如果  $S_1$  态与ME态直接耦合在一起, 则相互作用很弱以致无法在超快时间尺度上形成实验中观测到的多激子态 [40]; 如果  $S_1$  态与ME态通过电荷转移中间态而间接耦合在一起, 则作用强度比直接耦合模型高两个数量级. 鉴于包含单线态、电荷转移中间态以及多激子态的密度矩阵模型能很好地解释实验现象, 作者推测电荷转移态在单线态分裂中可能起到关键作用.

#### 4 器件应用

如引言所述, 单线态分裂可以把高能激发态分割成两个低能激发态, 将其应用在有机光伏电池上, 可通过产生额外的激子使得传统太阳能电池中以热形式浪费的能量被利用. 然而考虑到分裂产生的三线态激子能量大约为单线态激子的一半, 所以

光电流倍增的同时开路电压却减半, 也就是说, 实际的功率转换效率并不能大幅提高 [29]. 为尽可能提高单线态分裂电池的的效率, 主要需解决三方面问题: 1) 最好选择能级结构符合  $E_{S_1} \geq 2E_{T_1}$  的单线态分裂材料, 保证其内部分裂速度足够快, 以便竞争其他不利的弛豫过程, 如辐射发光、三线态激子-激子湮没 [29]. 2) 鉴于  $S_0 \rightarrow T_1$  的跃迁是自旋禁忌的, 要吸收处于  $S_1$  和  $T_1$  能级间的光, 需结合额外的窄带半导体 [92-94]. 这样, 复合光伏器件整体的吸收范围可以覆盖大部分太阳光, 且避免了部分热损耗, 从而有望打破SQ极限 [1]. 3) 三线态激子在界面处的电荷分离(能量转移)速度也要足够快, 这样才能有效减少界面处的能量损失以及单线态激子直接电离的过程 [29].

目前实验室制造出的器件主要为层状复合结构和体异质结混合结构. 单线态分裂材料集中在分裂效率高的并五苯、并四苯和红荧烯晶体及其衍生物, 用于吸收长波长光的既包括有机材料如铜酞菁 [95], 也包括无机量子点半导体如硫化铅、硒化铅 [92-94], 富勒烯 ( $C_{60}$ ) 则是作为受体材料来收集

电荷 [30].

### 4.1 并五苯双层膜单线态分裂电池

并五苯 (Pentacene, 简称为 Pc) 晶体是目前比较理想的单线态分裂材料, 这得益于并五苯的超快速分裂性质 [19,54,63,67,80]. 事实上, 研究人员已经在并五苯型光伏电池中观察到很高的内、外量子效率. Yoo 等第一次报道了峰值 (668 nm 附近) 外量子效率 (external quantum efficiency, 简称为 EQE) 达到 69% 的 Pc/C<sub>60</sub> 双层膜结构 [96,97], 其中外量子

效率的定义为器件输出电子数与吸收光子数的比值. 随后 Pc/C<sub>60</sub> 组成的光电探测器 [46] 和太阳能电池 [30,98] 分别实现了峰值 EQE 超越 100% (图 15). 层状结构电池的弊端在于尽管 Pc 薄膜层越厚吸收的光子数越多, 但激子扩散到边界的距离亦随之增加从而阻碍了电荷分离. 此外, Michel 研究组选择了给体、受体混合的体异质结型器件结构 [99,100]. 这种组合形式虽然大大增加了给体、受体的接触面积从而促进能量转移, 但从混合层中提取出电荷并不容易.

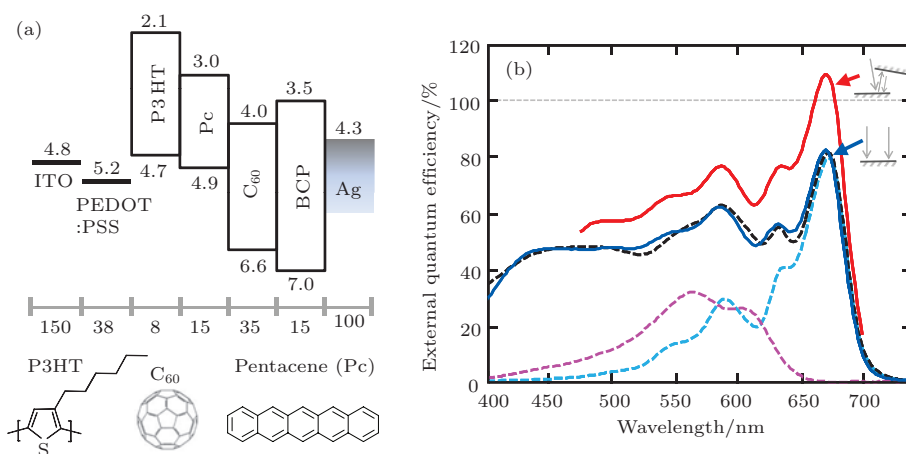


图 15 (a) 基于单线态分裂的 Pc/C<sub>60</sub> 太阳能电池结构; (b) 未采取光学俘获的器件外量子效率 (蓝线), 和利用相对垂直入射倾斜 10° 的光抽运并增加收集剩余光的反射镜后的器件外量子效率 (红线) [30].

Fig. 15. Device architecture and EQE of a pentacene solar cell. (a) Chemical structures and architecture of the solar cell. (b) External quantum efficiency of devices without optical trapping (blue line), and device measured with light incident at 10° from normal with an external mirror reflecting the residual pump light (red line) [30].

有关 Pc/C<sub>60</sub> 双层膜结构的超快光谱方面工作同样受到关注. Rao 等用瞬态吸收光谱技术检测 Pc/C<sub>60</sub> 界面的电荷分离过程, 得到电荷形成的时间尺度为 2—10 ns [47]. Chan 等分别用时间分辨二次谐波和双光子光电子发射谱追踪了三线态激子的动力学过程 [38], 发现电荷的产生要比 Rao 观察的结果快许多. 这是因为 Chan 使用的几乎是单层 Pc 薄膜, 而 Rao 使用的 Pc 薄膜厚度为 150 nm, 使三线态激子经过较慢的扩散才到达异质结. 可见薄膜厚度对器件中的物理过程影响较大. Jadhav 和 Ehrler 等通过替换材料来调节给体的最高占据分子轨道能级 (Highest Occupied Molecular Orbital, 简称为 HOMO) 和受体的最低未占据分子轨道能级 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 简称为 LUMO), 探究不同组合下三线态激子的分离情况 [92,93]. 科研人员发现 Pc/C<sub>60</sub> 界面的电荷分离

过程对能级结构的微小变化很敏感, 表明选择合适的受体配对尤为关键.

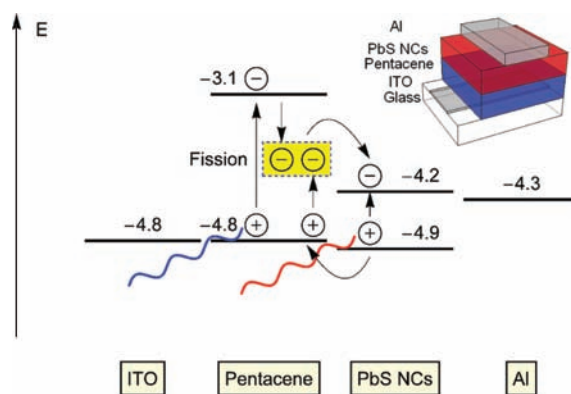


图 16 并五苯与硫化铅量子点结合的器件结构以及各部分能级图 [94].

Fig. 16. The Pc/PbS device schematic and energy diagram and proposed working mechanism of the solar cells [94].

除了Pc/C<sub>60</sub>组合, 并五苯和吸收近红外光的硒化铅(PbSe)、硫化铅(PbS)胶体量子点(nanocrystal, 简称为NC)配对预示了良好的前景<sup>[92-94]</sup>(图16). 这两种纳米晶体能吸收. 7 eV以下的光, 恰好与并五苯三线态激子的能量匹配. 因为PbSe比PbS拥有更低的电离势能, 因而更有利于三线态激子的分离<sup>[101,102]</sup>.

有机半导体的低介电常数导致存在着紧密束缚的激子, 根据自旋的不同分为单线态激子和三线态激子. 如何实现能量在有机与无机半导体之间高效转移或利用受体把产生的多激子分离出电子或空穴是制造单线态分裂太阳能电池的关键<sup>[29,92]</sup>. 过去关于有机与无机界面的激子能量转移方面的工作大多集中在单线态激子的Förster共振能量转移(Förster resonance energy transfer, 简称FRET)<sup>[103,104]</sup>. 然而, 三线态激子的FRET是自旋禁戒的. 不过, 单线态分裂所产生的三线态激子寿命可以达到微秒级, 相应的, 扩散距离可以达到微米级, 这一优势使得长距离的能量转移模式成为可能<sup>[105]</sup>. 不久前, Friend和Rao教授的团队在Pc/PbSe界面获得高效而快速的三线态激子能量转移<sup>[31]</sup>. 事实上, 早在30年前Dexter便提出了三线态激子电荷分离机理<sup>[3]</sup>. 由于调节量子点的尺寸可以改变其能级结构, 试验中选择不同带隙宽度的

硒化铅量子点与并五苯晶体结合, 最终发现只有当量子点的能带宽度(0.78 eV和0.93 eV)接近并五苯中三线态激子能级水平(0.86 eV)时, 激子能量转移才能有效进行. 可以说, 共振的三线态激子能量转移为如何将有机与无机半导体材料复合在一起提供了新的方向.

### 4.2 并四苯三层膜单线态分裂电池

并四苯(Tetracene, 简称为Tc)晶体是另一个典型的高效单线态分裂材料<sup>[95]</sup>, 但比并五苯慢很多的分裂速度限制了其部分应用. 不过并四苯的能级结构比较理想, 其三线态激子能量在1.2 eV, 接近于单结电池SQ极限的最大值所对应的能量(~1 eV). 同时, 并四苯晶体中三线态激子的扩散距离比较长. Jadhav等在Tc/C<sub>60</sub>双层膜结构<sup>[106,107]</sup>基础上增加了一层铜酞菁(copper phthalocyanine, 简称为CuPC)<sup>[95]</sup>, 用来吸收波长700 nm以下的光(图17). 三线态激子穿过CuPC, 在CuPC/C<sub>60</sub>界面分离电荷. 结果证明, 嵌入CuPC的三层膜结构在外量子效率和光伏特性上都有明显提升. 当然, 三层膜结构的限制因素在于对三线态激子的扩散距离要求更高, 且激子和电荷的无障碍迁移需要材料的HOMO和LUMO能级排布合适.

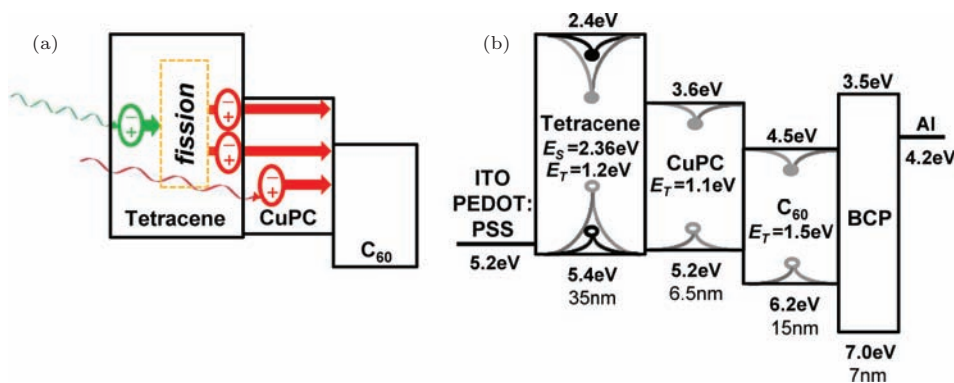


图17 (a) 基于单线态分裂的 Tc/CuPC 结构电池; (b) Tc/CuPC 电池的能级图<sup>[95]</sup>

Fig. 17. (a) A schematic of a solar cell exhibiting singlet fission; (b) energy diagram of a tetracene/CuPC photovoltaic cell<sup>[95]</sup>.

### 4.3 基于单线态分裂敏化剂的太阳能电池

包括并苯在内的单线态分裂材料通常都存在吸收系数低的问题, 影响了太阳能电池的转换效率. 为克服这个缺点, Reusswig等设计了一种将单线态分裂材料作为敏化剂夹在给体和受体之间的结构(图18)<sup>[108]</sup>. 给体吸光后产生的单线态激子通

过共振能量转移机理迁移到敏化层, 在这里发生分裂, 激子数倍增, 最后三线态激子在界面处发生电荷分离. 此结构把激子分裂过程和光吸收过程剥离开, 从而可以结合利用许多高吸收率的材料. 另外, 在单线态分裂材料作为给体的三层膜结构中三线态激子需穿过中间层到达受体, 而这里分裂材料作为敏化剂处于中间层, 削弱了对激子扩散距离的要

求. Reuswig 等选择红苋烯材料制作出了实际的器件,并用磁场下的光电流实验证实了外部量子效率的增强.

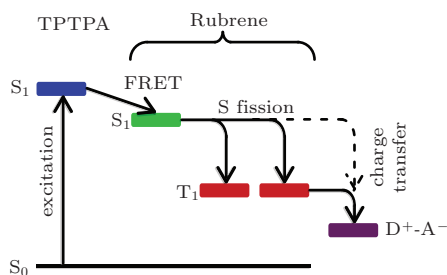


图 18 基于单线态分裂敏化剂的太阳能电池原理示意图 [108]

Fig. 18. A schematic representation of singlet fission sensitization scheme in an OPV [108].

## 5 结 论

本文回顾了近些年有机分子材料中单线态分裂的超快光学研究,尝试总结了相关的物理图像、瞬态光谱实验和器件成果.科学家在实验和理论方面都积累了丰富的知识,为器件应用提供了可能,但一些具体的物理机理,如关于耦合强弱、电荷转移态的介入与否、暗态的特性、分子构型等因素对单线态分裂的影响仍然存在分歧.对这些问题的深入研究将有助于揭示单线态分裂的基础物理原理,为寻找和合成新的高效分裂材料提供依据,也为器件设计和应用提供指导.有朝一日,如果能发展出光谱覆盖更良好且单线态分裂更高效的有机材料,将可以利用成本低廉的丝网印刷技术大规模商业制备有机光伏电池 [109].

## 参考文献

- [1] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [2] Würfel P 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **46** 43
- [3] O'Dwyer M F, Humphrey T, Lewis R A, Zhang C 2008 *Microelectron. J.* **39** 656
- [4] Conibeer G, Jiang C W, König D, Shrestha S, Walsh T, Green M 2008 *Thin Solid Films* **516** 6968
- [5] Ellingson R J, Beard M C, Johnson J C, Yu P R, Micic O I, Nozik A J, Shabaev A, Efros A L 2005 *Nano Lett.* **5** 865
- [6] Beard M C, Knutsen K P, Yu P R, Luther J M, Song Q, Metzger W K, Ellingson R J, Nozik A J 2007 *Nano Lett.* **7** 2506
- [7] Nozik A J, Beard M C, Luther J M, Law M, Ellingson R J, Johnson J C 2010 *Chem. Rev.* **110** 6873
- [8] Hanna M, Nozik A 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 074510
- [9] Zhang B, Zhang C F, Wang R, Tan Z A, Liu Y L, Guo W, Zhai X L, Cao Y, Wang X Y, Xiao M 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3462
- [10] Schaller R D, Klimov V I 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186601
- [11] Xiao J, Wang Y, Hua Z, Wang X Y, Zhang C F, Xiao M 2012 *Nat. Commun.* **3** 1170
- [12] Smith M B, Michl J 2010 *Chem. Rev.* **110** 6891
- [13] Smith M B, Michl J 2013 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64** 361
- [14] Singh S, Jones W, Siebrand W, Stoicheff B, Schneider W 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 330
- [15] Swenberg C, Stacy W 1968 *Chem. Phys. Lett.* **2** 327
- [16] Merrifield R, Avakian P, Groff R 1969 *Chem. Phys. Lett.* **3** 155
- [17] Geacintov N, Pope M, Vogel F 1969 *Phys. Rev. Lett.* **22** 593
- [18] Merrifield R 1971 *Pure Appl. Chem.* **27** 481
- [19] Jundt C, Klein G, Sipp B, Le Moigne J, Joucla M, Villaeys A 1995 *Chem. Phys. Lett.* **241** 84
- [20] Müller A M, Avlasevich Y S, Schoeller W W, Müllen K, Bardeen C J 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 14240
- [21] Ma L, Zhang K K, Kloc C, Sun H D, Michel-Beyerle M E, Gurzadyan G G 2012 *PCCP* **14** 8307
- [22] Piland G B, Burdett J J, Kurunthu D, Bardeen C J 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 1224
- [23] Walker B J, Musser A J, Beljonne D, Friend R H 2013 *Nat. Chem.* **5** 1019
- [24] Kraabel B, Hulin D, Aslangul C, Lapersonne-Meyer C, Schott M 1998 *Chem. Phys.* **227** 83
- [25] Lanzani G, Stagira S, Cerullo G, De Silvestri S, Comoretto D, Moggio I, Cumiberti C, Musso G, Dellepiane G 1999 *Chem. Phys. Lett.* **313** 525
- [26] Lanzani G, Cerullo G, Zavelani-Rossi M, De Silvestri S, Comoretto D, Musso G, Dellepiane G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 187402
- [27] Guo J M, Ohkita H, Bente H, Ito S 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 16869
- [28] Wang C, Tauber M J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 13988
- [29] Lee J, Jadhav P, Reuswig P D, Yost S R, Thompson N J, Congreve D N, Hontz E, Van Voorhis T, Baldo M A 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1300
- [30] Congreve D N, Lee J, Thompson N J, Hontz E, Yost S R, Reuswig P D, Bahlke M E, Reineke S, Van Voorhis T, Baldo M A 2013 *Science* **340** 334
- [31] Tabachnyk M, Ehrler B, Gélinas S, Böhm M L, Walker B J, Musselman K P, Greenham N C, Friend R H, Rao A 2014 *Nat. Mater.* **13** 1033
- [32] Merrifield R 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 4318
- [33] Johnson R, Merrifield R 1970 *Phys. Rev. B* **1** 896
- [34] Greyson E C, Vura-Weis J, Michl J, Ratner M A 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 14168
- [35] Zimmerman P M, Zhang Z Y, Musgrave C B 2010 *Nat. Chem.* **2** 648
- [36] Zimmerman P M, Bell F, Casanova D, Head-Gordon M 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 19944
- [37] Zimmerman P M, Musgrave C B, Head-Gordon M 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1339

- [38] Chan W L, Ligges M, Jilaubekov A, Kaake L, Miaja-Avila L, Zhu X Y 2011 *Science* **334** 1541
- [39] Chan W L, Ligges M, Zhu X Y 2012 *Nat. Chem.* **4** 840
- [40] Chan W L, Berkelbach T C, Provorse M R, Monahan N R, Tritsch J R, Hybertsen M S, Reichman D R, Gao J L, Zhu X Y 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1321
- [41] Yost S R, Lee J Y, Wilson M W, Wu T, McMahon D P, Parkhurst R R, Thompson N J, Congreve D N, Rao A, Johnson K 2014 *Nat. Chem.* **6** 492
- [42] Beljonne D, Yamagata H, Brédas J, Spano F, Olivier Y 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 226402
- [43] Busby E, Xia J L, Wu Q, Low J Z, Song R, Miller J R, Zhu X Y, Campos L M, Sfeir M Y 2015 *Nat. Mater.* **14** 426
- [44] Paci I, Johnson J C, Chen X D, Rana G, Popovic D, David D E, Nozik A J, Ratner M A, Michl J 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 16546
- [45] Burdett J J, Müller A M, Gosztola D, Bardeen C J 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 144506
- [46] Lee J, Jadhav P, Baldo M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 033301
- [47] Rao A, Wilson M W, Hodgkiss J M, Albert-Seifried S, Baskler H, Friend R H 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 12698
- [48] Schwerin A F, Johnson J C, Smith M B, Sreearunothai P, Popovic D, Černý J, Havlas Z, Paci I, Akdag A, MacLeod M K 2009 *J. Phys. Chem. A* **114** 1457
- [49] Johnson J C, Nozik A J, Michl J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 16302
- [50] Akdag A, Havlas Z, Michl J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 14624
- [51] Eaton S W, Shoer L E, Karlen S D, Dyar S M, Margulies E A, Veldkamp B S, Ramanan C, Hartzler D A, Savikhin S, Marks T J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 14701
- [52] Müller A M, Avlasevich Y S, Müllen K, Bardeen C J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **421** 518
- [53] Johnson J C, Nozik A J, Michl J 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1290
- [54] Thorsmølle V K, Averitt R D, Demsar J, Smith D, Tretiak S, Martin R, Chi X, Crone B, Ramirez A, Taylor A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 017401
- [55] Roberts S T, McAnally R E, Mastron J N, Webber D H, Whited M T, Brutchey R L, Thompson M E, Bradforth S E 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 6388
- [56] Geacintov N, Pope M 1969 *J. Chem. Phys.* **50** 814
- [57] Vaubel G, Baessler H 1970 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12** 47
- [58] Groff R, Avakian P, Merrifield R 1970 *Phys. Rev. B* **1** 815
- [59] Ghosh A K, Feng T 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 2781
- [60] Sokolik I, Frankevich E 1974 *Sov. Phys. Usp.* **16** 687
- [61] Najafov H, Lee B, Zhou Q, Feldman L, Podzorov V 2010 *Nat. Mater.* **9** 938
- [62] Silva C 2010 *Nat. Mater.* **9** 884
- [63] Marciniak H, Fiebig M, Huth M, Schiefer S, Nickel B, Selmaier F, Lochbrunner S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 176402
- [64] Grumstrup E M, Johnson J C, Damrauer N H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 257403
- [65] Camposeo A, Polo M, Tavazzi S, Silvestri L, Spearman P, Cingolani R, Pisignano D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 033306
- [66] Rao A, Wilson M W, Albert-Seifried S, Di Pietro R, Friend R H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195411
- [67] Wilson M W, Rao A, Clark J, Kumar R S S, Brida D, Cerullo G, Friend R H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11830
- [68] Burdett J J, Gosztola D, Bardeen C J 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 214508
- [69] Tayebjee M J, Clady R G, Schmidt T W 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 14797
- [70] Wilson M W, Rao A, Johnson K, Gélinas S, di Pietro R, Clark J, Friend R H 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 16680
- [71] Wilson M W, Rao A, Ehrler B, Friend R H 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1330
- [72] Birech Z, Schwoerer M, Schmeiler T, Pflaum J, Schwoerer H 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 114501
- [73] Zhang B, Zhang C F, Xu Y Q, Wang R, He B, Liu Y L, Zhang S M, Wang X Y, Xiao M 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 244303
- [74] Wu Y S, Liu K, Liu H Y, Zhang Y, Zhang H L, Yao J N, Fu H B 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3451
- [75] Tomkiewicz Y, Groff R, Avakian P 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 4504
- [76] Swenberg C, Ratner M, Geacintov N 1974 *J. Chem. Phys.* **60** 2152
- [77] Kepler R 1960 *Phys. Rev.* **119** 1226
- [78] Helfrich W, Schneider W 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 229
- [79] Marciniak H, Pugliesi I, Nickel B, Lochbrunner S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235318
- [80] Johnson J C, Reilly III T H, Kanarr A C, van de Lagemaat J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 6871
- [81] Kuhlman T S, Kongsted J, Mikkelsen K V, Møller K B, Sølling T I 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 3431
- [82] Chabr M, Wild U, Fünfschilling J, Zschokke-Gränacher I 1981 *Chem. Phys.* **57** 425
- [83] Burdett J J, Bardeen C J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 8597
- [84] Suna A 1970 *Phys. Rev. B* **1** 1716
- [85] Voigt M, Langner A, Schouwink P, Lupton J, Mahrt R, Sokolowski M 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 114705
- [86] Burdett J J, Bardeen C J 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1312
- [87] Lim S H, Bjorklund T G, Spano F C, Bardeen C J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 107402
- [88] Greyson E C, Stepp B R, Chen X D, Schwerin A F, Paci I, Smith M B, Akdag A, Johnson J C, Nozik A J, Michl J 2009 *J. Phys. Chem. B* **114** 14223
- [89] Venuti E, Della Valle R G, Farina L, Brillante A, Masino M, Girlando A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 104106
- [90] Wappelt A, Bergmann A, Napiwotzki A, Eichler H, Jüpner H, Kummrow A, Lau A, Woggon S 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 5192
- [91] Smith A, Weiss C 1972 *Chem. Phys. Lett.* **14** 507

- [92] Jadhav P J, Brown P R, Thompson N, Wunsch B, Mohanty A, Yost S R, Hontz E, Van Voorhis T, Bawendi M G, Bulović V 2012 *Adv. Mater.* **24** 6169
- [93] Ehrler B, Walker B J, Böhm M L, Wilson M W, Vaynzof Y, Friend R H, Greenham N C 2012 *Nat. Commun.* **3** 1019
- [94] Ehrler B, Wilson M W, Rao A, Friend R H, Greenham N C 2012 *Nano Lett.* **12** 1053
- [95] Jadhav P J, Mohanty A, Sussman J, Lee J Y, Baldo M A 2011 *Nano Lett.* **11** 1495
- [96] Yoo S, Domercq B, Kippelen B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5427
- [97] Yoo S, Potscavage Jr W J, Domercq B, Han S H, Li T D, Jones S C, Szoszkiewicz R, Levi D, Riedo E, Marder S R 2007 *Solid-State Electron.* **51** 1367
- [98] Thompson N J, Congreve D N, Goldberg D, Menon V M, Baldo M A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 263302
- [99] Pandey A K, Dabos-Seignon S, Nunzi J M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 113506
- [100] Monestier F, Pandey A K, Simon J J, Torchio P, Escoubas L, Nunzi J M 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 034512
- [101] Griffith O L, Anthony J E, Jones A G, Lichtenberger D L 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 580
- [102] Jasieniak J, Califano M, Watkins S E 2011 *ACS nano* **5** 5888
- [103] Blumstengel S, Sadofev S, Xu C, Puls J, Henneberger F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 237401
- [104] Zhang Q, Atay T, Tischler J R, Bradley M S, Bulović V, Nurmikko A 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 555
- [105] Agranovich V, Gartstein Y N, Litinskaya M 2011 *Chem. Rev.* **111** 5179
- [106] Chu C W, Shao Y, Shrotriya V, Yang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 243506
- [107] Shao Y, Sista S, Chu C W, Sievers D, Yang Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 103501
- [108] Reusswig P D, Congreve D N, Thompson N J, Baldo M A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 113304
- [109] Shaheen S E, Radspinner R, Peyghambarian N, Jabbour G E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2996

SPECIAL ISSUE—Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

## Ultrafast spectroscopic study for singlet fission\*

Zhang Bo<sup>1)</sup> Zhang Chun-Feng<sup>1)†</sup> Li Xi-You<sup>2)</sup> Wang Rui<sup>1)</sup> Xiao Min<sup>1)3)‡</sup>

1) (National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Department of Science, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266580, China)

3) (Department of Physics, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas 72701, USA)

( Received 9 February 2015; revised manuscript received 18 March 2015 )

## Abstract

Singlet fission is a spin-allowed process that creates two triplet excitons from one photo-excited singlet exciton in organic semiconductors. This process of carrier multiplication holds the great potential to break the theoretical efficiency limit in single-junction solar cells by making better use of high-energy photons, while capturing lower-energy photons in the usual style. Photovoltaic devices based on singlet fission have achieved external quantum efficiencies in excess of 100%. In this paper, we first introduce the basic concept about singlet fission and review the history of the field briefly. Then, we report some recent advances in the research of singlet fission progress with the combination of our group's productions. Tetracene and pentacene are chosen as typical polyacene materials for discuss. We describe how scientists make progresses in understanding the underlying physics in singlet fission process. The experimental methods of transient absorption spectra, time-resolved fluorescence spectra and time-resolved two-photon photoemission spectra render numerous results for analysis. Moreover, a survey about the debate on the direct or indirect mechanism with transient optical study is provided. It has been verified that multiexciton state intermediates in singlet fission process and the factors of energy level alignments, intermolecular interaction as well as lattice vibrations play a role in it. Last, we briefly summarize the implications of singlet fission in organic solar devices by introducing several composite architectures for singlet-fission photovoltaics. Designing efficient and cheap solar cells is the ultimate goal for understanding the intrinsic photophysics of singlet fission. To obtain high efficiencies, it is important to adapt proper materials and new organic/inorganic architectures may become a promising direction. Also, finding a way for efficient triplet exciton dissociation should be considered seriously. It is believable that these guidelines can lead to the development of cheap and efficient fission-based devices.

**Keywords:** transient spectrum, intermolecular coupling, triplet exciton, organic photovoltaic**PACS:** 42.50.Md, 78.47.jb, 78.47.jd, 78.47.jm**DOI:** 10.7498/aps.64.094210

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CB932903, 2012CB921801), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91233103, 61108001, 11227406, 11321063).

† Corresponding author. E-mail: cfzhang@nju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: minxiao@nju.edu.cn