

特约专栏

# 大面积有机半导体二维单晶膜偏振光电探测器件

张 钰<sup>1,2</sup>, 王天禹<sup>1</sup>, 秦正生<sup>1,2</sup>, 王永帅<sup>1,2</sup>, 董焕丽<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院化学研究所 有机固体重点实验室 北京分子科学国家重点实验室, 北京 100190)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 偏振光电探测器件具有对光场矢量方向的探测能力, 可极大地丰富光电探测的信息维度, 揭露传统探测方法中所不能发现的隐藏信息, 因而在目标探测、地质遥感、机器视觉等方面具有重要的应用价值。利用材料结构的本征各向异性实现偏振响应, 有助于规避传统偏振探测需要耦合光学元件所导致的结构复杂和系统庞大等问题, 有助于实现器件的小型化与集成化。基于大面积有机半导体二维单晶膜构筑了有机偏振探测器件, 利用有机单晶膜中分子结构的长程有序和本征各向异性, 获得了二向色性比最高可达 2.39 的偏振光响应特性。进一步, 利用大面积有机二维单晶膜在大尺度范围分子堆积结构的有序性和取向一致性, 制备了 4×4 偏振光电探测器阵列, 所有器件的偏振方向一致, 展示了良好的一致性和均一性, 预示其在大面积偏振器件集成方面的潜在应用。

**关键词:** 二维有机单晶; 本征结构各向异性; 二向色性; 偏振响应; 偏振光电探测器件与阵列

**中图分类号:** TN15; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)03-0169-09

**引用格式:** 张钰, 王天禹, 秦正生, 等. 大面积有机半导体二维单晶膜偏振光电探测器件[J]. 中国材料进展, 2022, 41(3): 169-177.

ZHANG Y, WANG T Y, QIN Z S, *et al.* Polarized Photodetectors Based on Large-Area Organic Semiconductor Two-Dimensional Single-Crystal Film[J]. Materials China, 2022, 41(3): 169-177.

## Polarized Photodetectors Based on Large-Area Organic Semiconductor Two-Dimensional Single-Crystal Film

ZHANG Yu<sup>1,2</sup>, WANG Tianyu<sup>1</sup>, QIN Zhengsheng<sup>1,2</sup>, WANG Yongshuai<sup>1,2</sup>, DONG Huanli<sup>1,2</sup>

(1. National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Organic Solids,  
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Polarized photodetectors have the ability to detect the direction of the light field vector, which can greatly enrich the information dimension of photoelectric detection and expose hidden information that cannot be found in traditional detection methods. Therefore, it is important in target detection, geological remote sensing, machine vision, *etc.* Using the intrinsic anisotropy of the material structure to achieve the polarization response helps to avoid the complex structure and huge system caused by the traditional polarization detection that requires coupling optical elements, and contribute to realize the miniaturization and integration of the device. Here, we have constructed an organic polarization detector based on a large-area organic semiconductor two-dimensional single-crystal film. Using the long-range order and intrinsic anisotropy of the molecular structure in the organic single-crystal film, we have obtained the polarized light response characteristic with a high linear dichroic ratio as large as 2.39. Furthermore, using the order and orientation consistency of the molecular stacking structure

of the large-area organic two-dimensional single-crystal film in the large-scale range, a 4×4 polarization photodetector array was fabricated. The polarization directions of all devices are consistent, showing a good consistency. The characteristics and uniformity indicate its potential application in the integration of large-area polarization devices.

**Key words:** two-dimensional organic single-crystal; intrinsic structure anisotropy; dichroism; polarization response; polarized photodetector devices and arrays

收稿日期: 2021-11-29

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(51725304); 科技部纳米重大专项课题项目(2017YFA0204503); 中国科学院 B 类先导科技专项培育项目(XDPB13)

第一作者: 张 钰, 女, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 董焕丽, 女, 1980 年生, 教授, 博士生导师,

Email: dhl522@iccas.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202111031

## 1 前言

光电探测器具有将光信号转换为电信号的能力,在光电器件中具有重要意义,被广泛应用于光通信、环境监测、生物医学成像等领域<sup>[1, 2]</sup>。有机半导体材料由于其分子结构可设计剪裁、性质可调控、材料体系丰富、加工性能好、力学性能卓越等优势在过去几十年中得到了快速发展,并在有机场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFET)、有机光伏器件(organic photovoltaic, OPV)、有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)、有机发光晶体管(organic light-emitting transistor, OLET)、有机光电探测器(organic photodetector, OPD)中得到了广泛的研究和应用<sup>[3-11]</sup>。其中,有机光电探测器在分子设计、聚集态调控、器件结构优化等策略下,性能得到了不断的优化,同时功能也得到了进一步的拓展。从性能上看,有机光电探测器在波段响应选择性、探测灵敏度、响应速度等方面都得到了极大的提高<sup>[12, 13]</sup>。例如,2009年,美国加州大学圣芭芭拉分校 Alan J. Heeger 教授和华南理工大学曹镛院士<sup>[14]</sup>在 *Science* 上首次报道了用有机半导体材料制备的具有高探测灵敏度的宽光谱光电探测器,其超宽光谱响应范围跨越 300~1450 nm,可实现由 3 个无机探测器构筑的器件的检测范围。相比于薄膜,有机半导体单晶长程有序的分子堆积结构、无晶界和低缺陷的优势使其在实现高灵敏、高响应性光电探测器器件方面展示了重要的潜在应用<sup>[15]</sup>。2007年,汤庆鑫等<sup>[16]</sup>基于一种空气稳定的 n 型半导体材料实现了有机单晶光电开关及光电晶体管的构筑,其中光电晶体管的最高开关比为  $4.5 \times 10^4$ 。进一步张亚杰等<sup>[17]</sup>构筑了基于有机单晶的 p-n 结纳米带及其光伏器件,实现了首个单个 p-n 结纳米带的太阳能电池器件的构筑。2010年,中国科学院化学研究所刘云圻院士课题组<sup>[18]</sup>基于非对称线性分子低聚芳烃 6-甲基蒽[2,3-b]苯并[d]噻吩(Me-ABT)单晶构筑的光控晶体管器件展现了优异的光响应特性,其响应度可达  $12\,000\text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ 。近年来,基于结构性能优异的高质量有机单晶制备的光电晶体管甚至表现出超灵敏的紫外响应,具有超高光响应度,以及接近  $1.49 \times 10^{18}$  Jones 的超灵敏探测率<sup>[19]</sup>。在有机微纳单晶光电探测器研究基础上,为了进一步推动器件的集成化和实用化,近年来大面积有机单晶膜的研究受到广泛关注<sup>[20, 21]</sup>。2016年,胡文平教授课题组<sup>[22]</sup>发展了“水面限域生长”制备大面积有机单晶膜的策略,该方法巧妙地利用了液体界面的超平整性和表面能的易调控性,实现了系列有机半导体大面积二维晶态膜的制备及其高性能器件的构筑。基于有机大面积二维单晶膜的光电探测器展现了高达  $6.7 \times$

$10^{14}$  Jones 的探测率<sup>[23]</sup>和栅压调控下  $891.4\text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$  和  $2.5 \times 10^{16}$  Jones 的光响应度和探测率<sup>[24]</sup>。目前,有机光电探测器在柔性电子器件、可穿戴电子器件、仿生电子器件,如柔性血氧仪、红外视网膜传感器、指纹传感器等全新领域展现了重要的潜在应用<sup>[25-27]</sup>。

偏振光电探测器可以探测光场的矢量方向,极大地丰富了光电探测的信息维度,可以提升成像应用中的图像效果,揭露传统探测方法中所不能发现的隐藏信息,在目标探测、地质遥感、机器视觉等方面具有重要的应用价值<sup>[28, 29]</sup>。传统偏振探测需要依赖光电传感器和光学偏振元件的耦合来实现偏振响应,具有体积大、系统复杂、测试稳定性差等缺点,难以满足器件微型化和集成化的发展趋势<sup>[1]</sup>。利用材料结构上的本征各向异性来实现偏振响应是一种解决上述问题和发展新型偏振光电探测器器件的可行途径<sup>[30-33]</sup>。目前,无机二维材料在偏振探测器器件应用方面已获得了重要进展<sup>[34]</sup>。2015年,美国斯坦福大学 Y. Cui 教授课题组<sup>[31]</sup>首先报道了以新型二维材料黑磷制备的高性能偏振光电探测器器件,该器件在宽光谱范围(400~1700 nm)展现了良好的偏振响应特性。2016年,新加坡南洋理工大学 Z. Liu 教授课题组<sup>[32]</sup>发现,具有平面各向异性的新型二维材料二硫化铼( $\text{ReS}_2$ )也拥有良好的偏振响应特性。2017年,中国科学院半导体研究所魏钟鸣研究员<sup>[33]</sup>首次在二维硒化锗( $\text{GeSe}$ )上实现了对短波近红外光谱(700~1100 nm)的偏振响应。二维硒化锗在红外光照射下产生的光电流的二向色性比(最大光电流和最小光电流的比值)最高可达 2.16。近期,他们<sup>[35]</sup>进一步基于 PdPS 纳米片制备的光电探测器在 808 nm 处表现出 3.7 的高二向色性比,基于 PdPS 的偏振检测器更是实现了对直接发光物体的被动检测和复杂环境中隐藏目标的主动检测。但是,目前关于有机偏振光电探测器器件方面的研究还很少。

受到无机二维材料偏振光电探测器器件方面研究的启发,近期,作者课题组利用具有长程有序的分子排列和各向异性结构特征的有机微纳晶成功实现了有机偏振探测器器件的构筑,其偏振光电响应特性主要归因于晶体结构的本征各向异性<sup>[36]</sup>。在此基础上,从实现大面积器件阵列的角度出发,本工作从材料本身溶解性及可组装性方面考虑,选择了具有优异光电性能的 2,6-双(4-己基苯基)蒽(C6-DPA)作为活性层分子,通过借鉴文献中报道的液面外延生长法<sup>[22]</sup>,获得了 C6-DPA 的二维有机晶体(two-dimensional organic single crystals, 2DOSCs)。利用该单晶膜中的分子长程有序和各向异性,实现了偏振二向色性比高达 2.39 的单元偏振探测器器件和  $4 \times 4$  偏振探测器阵列的构筑,为大面积偏振器件集成奠定了基础。

## 2 实验

### 2.1 实验材料

C6-DPA(纯度高于99%)来源于中国台湾机光公司; 氯苯(无水99.8%)源自Sigma-Aldrich公司; 浓硫酸和双氧水购买于国药集团化学试剂有限公司; 丙酮、异丙醇、正己烷、三氯甲烷购买自天津康科德科技有限公司; 十八烷基三氯硅烷源自北京百灵威科技有限公司。

### 2.2 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底处理

首先将Si/SiO<sub>2</sub>衬底用去离子水进行超声清洗, 然后再用浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体积比为2:1的煮沸的混合溶液煮20 min, 之后分别用丙酮、异丙醇超声清洗10 min, 重复操作两次后用氮气流干燥。之后再用80 W功率的氧气等离子体清洗剂处理10 min后, 采用气相沉积法用十八烷基三氯硅烷(OTS)对其进行修饰, 最后依次采用正己烷、三氯甲烷、异丙醇超声清洗, 去除多余的OTS, 然后用氮气流干燥, OTS修饰的Si/SiO<sub>2</sub>基底即制备完成。

### 2.3 大面积C6-DPA 2DOSCs 生长

制备0.5 mg·mL<sup>-1</sup> C6-DPA的氯苯溶液。将玻璃称量瓶(Φ70 mm×35 mm)依次在去离子水和异丙醇中超声清洗10 min, 然后向其中加入30 mL去离子水, 以此称量瓶作为2DOSCs生长的容器。取50 μL制备好的0.5 mg·mL<sup>-1</sup> C6-DPA溶液慢慢地滴铸在去离子水的表面, 将瓶塞塞紧后把瓶子放在一个平和的环境中, 等待溶剂蒸发。待溶剂完全蒸发后, 即获得C6-DPA的2DOSCs。

### 2.4 结构表征

采用原子力显微镜(AFM, Digital Instruments Nano-scope III)的敲击模式在室温大气环境中对C6-DPA 2DOSCs进行表征, 通过AFM照片测定晶体厚度。利用透射电子显微镜(TEM, JEM-1011)研究C6-DPA晶体的结构, 利用TEM照片和选区电子衍射(SAED)照片确定C6-DPA晶体的面内结晶方向(初步确定两个主晶轴: *b*轴和*c*轴), 同时为后续模拟晶体结构提供初步数据。

### 2.5 拉曼光谱测试

在共聚焦拉曼显微镜(Renishaw in Via-Reflex)中使用波长为532 nm的激光作为激发源产生拉曼光谱。用50×物镜对激光进行聚焦, 并以背散射模式收集拉曼散射。低功率的激光用于照射样品以避免激光引起的加热和损伤。角分辨偏振拉曼光谱(ARPRS)分别采用平行和垂直模式进行测试, 其中平行模式表示入射激光的偏振方向和拉曼散射光的偏振方向相互平行, 而垂直模式则表示入射激光的偏振方向和拉曼散射光的偏振方向相互垂直。在ARPRS测试中, 将C6-DPA 2DOSCs水平放置在水平旋转的载物台上, 以水平旋转10°作为步长来测试ARPRS。

### 2.6 偏振吸收光谱表征

偏振吸收光谱(PRAS)表征采用偏振吸收光谱测试系统(Jasco MSV-5200)来实现。该系统以线偏振光为光源, 通过测量透射光来确定吸光度。在测量中, 在200~2500 nm的波长范围内完成光谱扫描。在测试中以15°为步长, 完成线偏振光的偏振角从0°到180°范围内的偏振吸收光谱的收集。

### 2.7 晶体结构模拟

基于实验测得的粉末X射线衍射(XRD, Empryan)以及SAED数据, 使用Materials Studio 2017中的Forcite模块对C6-DPA 2DOSCs材料进行了结构上的模拟。

### 2.8 计算方法

采用B3LYP/6-31G\*\*量子化学计算方法, 通过Gauss-16程序计算DPA分子的拉曼振动波数<sup>[37]</sup>。由于密度泛函理论(DFT)混合B3LYP泛函和6-31G\*\*方法容易高估基模, 因此采用0.961的比例因子来获得更准确的计算。计算波数的赋值由GaussView6程序的动画选项辅助, 给出了拉曼振动模式的可视化展示。

### 2.9 器件制备

将制备的大面积C6-DPA 2DOSCs从去离子水表面转移到OTS修饰的Si/SiO<sub>2</sub>基底上: 将基底伸进水面以下, 正面朝上, 缓慢提拉基底, 使生长的C6-DPA薄膜附着于基底上。将成功转移C6-DPA的硅片于60℃下退火3 h, 使2DOSCs表面以及界面上的水分蒸发。用机械探针在大面积二维薄膜上划出一小块长宽几百微米的区域作为器件的活性层, 用于后续研究探索。金电极制备: 用机械探针将蒸镀好的金膜转移到C6-DPA 2DOSCs上。

### 2.10 器件测试

基于C6-DPA晶体的光电探测器的偏振光响应特性是在实验室自主搭建和设计的偏振测试系统中进行的。405 nm激光器作为光源激发光电探测器中的光电流。线性偏振片用于对405 nm激光进行起偏, 半波片用于改变偏振角度。B2912A半导体分析测试仪用于测试器件中的光电流。在测试中, 激光功率为55 mW·cm<sup>-2</sup>, 在器件源极和漏极之间施加40 V的恒定电压。向光电探测器施加周期为60 s、占空比为50%的脉冲激光作为诱导光电流的光源, 每经历一次激光脉冲, 半波片转动10°, 偏振角转动20°, 共完成360°一个周期的扫描, 定义初始的偏振角为0°。数据采集完成后, 经过初步处理, 重新定义偏振角度, 将光电流最大的方向定义为初始偏振方向, 偏振角度为0°, 定义为校准偏振角度。

## 3 结果与讨论

图1a为C6-DPA分子结构式, 图1b和1c展示了溶



液法制备 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 薄膜的示意图。图 1d~1f 分别为制备的 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 的光学显微(OM)照片、偏振光学显微(POM)照片和荧光照片。OM 照片显示经上述方法制备的 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 薄膜连续、与基底之间有清晰的边界、且薄膜上没有裂纹和颗粒边界,表明其质量较高。同时,如补充信息图 S1 所示,当 POM 偏振角旋转 45°时,所有 2DOSC<sub>s</sub> 均呈现均匀的颜色变化,表明该二维薄膜具有长程有序的晶体结构,为单晶。

进一步通过 AFM 测试表征了制备的 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub>, 如图 1g 和 1h 所示。可以看出 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 表面平整,

测试显示该薄膜厚度约为 11 nm, 约为 3 层分子层厚度。XRD 图谱(图 1i)表明,制备的 C6-DPA 薄膜具有较高的结晶度,图谱中具有较平的基线和尖锐的衍射峰,表明其具有较高的结晶质量。第一个衍射峰位于  $2\theta = 2.76^\circ$  左右,为一级衍射峰(100),表明 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 的层间距为 31.97 Å,与前人研究中报道的  $d$  间距较为一致<sup>[22]</sup>。而利用高斯 B3LYP/6-31G(d, p)中模拟的该分子长度为 32.30 Å,可以判断 C6-DPA 分子与基底夹角为  $81.8^\circ$ ,几乎呈直立生长,与 2,6-二苯基萘(DPA)相似。

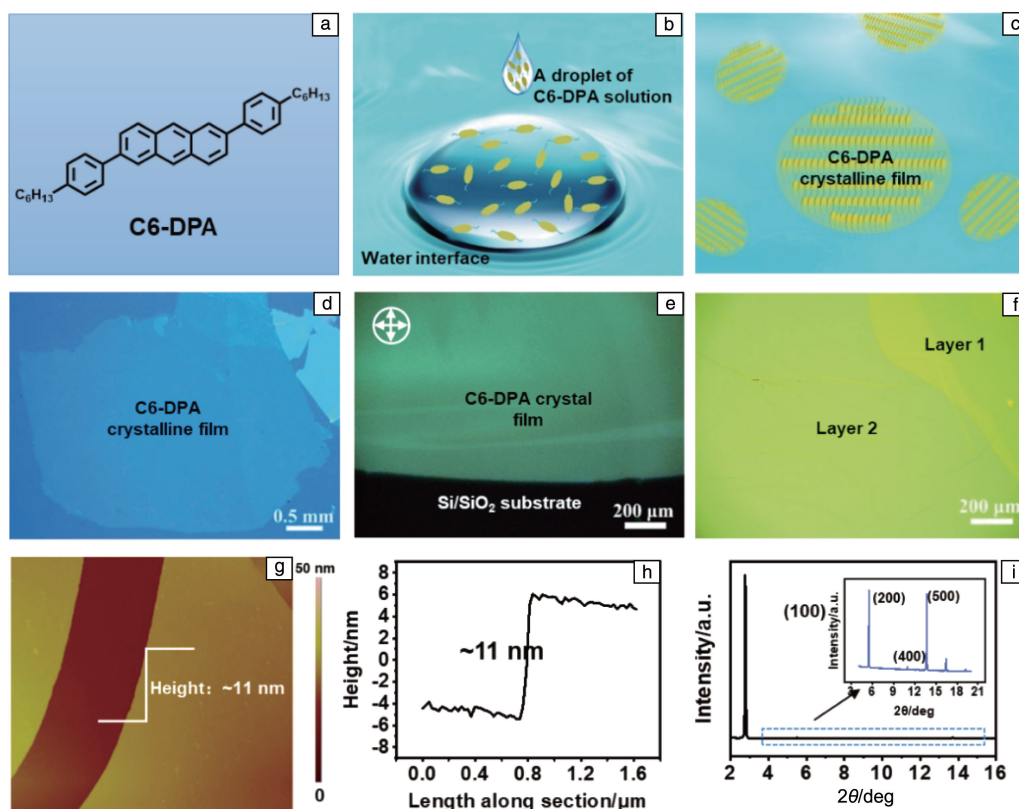


图 1 C6-DPA 分子结构(a), 空间限域自组装策略制备 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 薄膜示意图(b, c), C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 的光学显微照片、偏振光学显微照片和荧光照片(d~f), C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 的 AFM 照片和高度曲线(g, h), C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 的 XRD 图谱(i)

Fig. 1 C6-DPA molecular structure (a); schematic diagram of C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> prepared by space-constrained self-assembly strategy (b, c); OM image, POM image, fluorescence image of C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> (d~f); AFM image and height curve of C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> (g, h); XRD pattern of C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> (i)

图 2a 和 2b 是 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 的 TEM 及 SAED 照片, 由图可知其晶格参数  $b$  和  $c$  分别为 7.91 和 6.05 Å, 表明制备的薄膜具有良好的单晶性质。由补充信息图 S2 中 XRD 和 SAED 的数据可以推测, C6-DPA 分子具有和 DPA 分子相似的晶体结构。而与 DPA 相比, 由于烷基链己基的引入, C6-DPA 在晶格中一个晶轴方向上拉伸, 而在另一个晶轴方向上收缩。基于实验测得的 XRD 和 SAED 数据, 使用 Materials Studio 2017 中的 Forcite 模块,

结合高斯模拟结果(图 2c)在 DPA 单晶的基础上, 采取与 DPA 晶体相似的堆积方式对 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 材料进行了结构上的模拟。除此之外, 根据模拟得到的结构, 使用 Materials Studio 2017 中的 Reflex 模块进行粉末 XRD 模拟, 模拟得到的结果和实验结果吻合(补充信息图 S3a)。基于模拟得到的结构, 对其进行 SAED 花样分析, 结果如补充信息图 S3b 所示, 计算得到的结果和实验结果吻合, 并且展现了相同的衍射特征。模拟得到如图 2d 所示



的分子堆积结构, 图 2e 和 2f 分别为模拟的 C6-DPA 晶体在  $ab$ ,  $bc$  晶面的堆积图, 可以看出, C6-DPA 分子中有优先生长的两个方向, 即分子的主晶轴, 且两晶轴的间距

不同, 使得 C6-DPA 晶体具有固有的各向异性分子耦合。参照 DPA 分子, 将堆积更为紧密的晶轴方向定义为  $c$  轴, 而另一个晶轴方向为  $b$  轴。

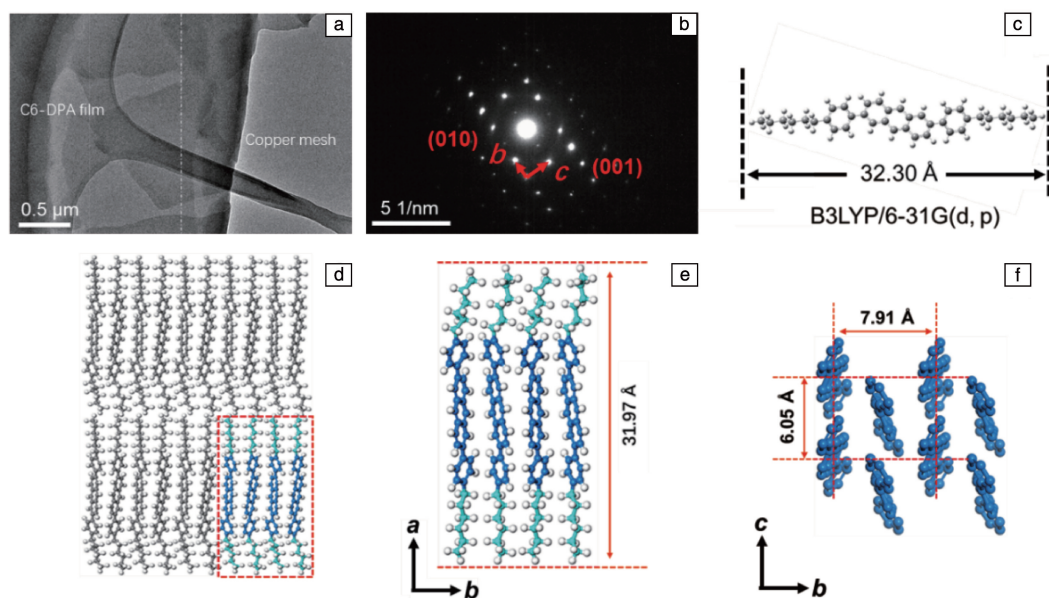


图 2 C6-DPA 2DOSC TEM 照片(a), 相应的 SAED 模式(b, c), 模拟的 C6-DPA 晶体在  $ab$ ,  $bc$  晶面的堆积图(d~f)

Fig. 2 TEM image (a) and the corresponding SAED patterns (b, c) of C6-DPA 2DOSC, simulation of the illustration of molecular packing in C6-DPA crystals in the  $ab$ ,  $bc$  crystal plane (d~f)

为了探索 C6-DPA 2DOSC 的面内各向异性, 首先在共聚焦拉曼显微镜系统上对 C6-DPA 晶体膜进行了表征<sup>[38]</sup>, 具体拉曼光谱(平行和垂直模式)见补充信息图 S4a 和 S4d。可以看出, C6-DPA 晶体在 1403, 1423, 1558  $\text{cm}^{-1}$  等峰位出现特征峰, 这些峰是 C6-DPA 固有的, 因为它有规律地出现在 C6-DPA 晶态膜不同位置点的拉曼光谱中。理论模拟和文献综述表明, 1403 和 1423  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰源自于整个共轭骨架的拉曼振动, 而 1558  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰源自于分子中苯环的呼吸振动<sup>[38]</sup>。选取 1558  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰作为较具特征的强拉曼峰, 1403 和 1423  $\text{cm}^{-1}$  特征峰处的角度依赖分析见补充信息图 S4b、S4c 和 S4e、S4f。通过 ARPRS 研究了 C6-DPA 的面内各向异性。ARPRS 采用两个偏振片对入射光和拉曼信号分别进行线性起偏来获取 ARPRS。分别提取了平行和垂直模式下的 1300~1600  $\text{cm}^{-1}$  波长范围内的几个特征峰进行分析, 如图 3a 和 3d 所示, 图 3b 和 3e 是其相应的等高线映射图, 这些结果清楚地表明特征峰的拉曼强度是高度依赖于旋转角度的。此外, 对 1558  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰进行分析, 可以看出平行和垂直模式下的 1558  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰都显示出独特的周期性变化(图 3c 和 3f), 平行模式测试下, 随着偏振角度的变化, 拉曼峰强度呈现出两瓣形, 分别在校准偏振角度为  $0^\circ/180^\circ$  ( $90^\circ/270^\circ$ ) 下, 峰强度达到最大(最小)值; 垂直模式测试中,

拉曼峰强度随角度变化呈现四瓣形, 大致在校准偏振角度为  $0^\circ/90^\circ/180^\circ/270^\circ$  ( $45^\circ/135^\circ/225^\circ/315^\circ$ ) 下, 拉曼信号达到最大(最小)值。这种现象表明角度依赖的拉曼信号可以识别 C6-DPA 晶体的两个主晶轴( $b$  轴和  $c$  轴)方向。接下来, 在同一片大面积 C6-DPA 2DOSC 上随机选取 3 个实验点(图 3g)进行平行模式的 ARPRS 测试, 同样选取 1558  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰进行分析, 如图 3h 和 3i, 可以看出 3 个位置点的拉曼信号具有一致的角度依赖性。综上, ARPRS 测试初步证实了 C6-DPA 2DOSC 具有面内各向异性, 且整个膜内表现出一致的各向异性, 表明 C6-DPA 晶体在分子振动中具有高度的各向异性。同时也再次佐证了制备的 C6-DPA 2DOSC 具有较好的均匀性和结晶度。

随后, 还利用 PRAS 研究了 C6-DPA 晶体在光吸收中的各向异性。如图 4a 所示, 在不同偏振角度下, PRAS 测试结果表明 C6-DPA 2DOSC 在 350~450 nm 范围内内具有较强的各向异性的光吸收。3 个主要吸收峰分别位于 431, 407, 384 nm 左右的波长处, 分别为第一、第二、第三跃迁吸收峰, 所有这些吸收峰的峰强度都显示出周期性变化。为了更直观可视化光吸收的各向异性, 将 PRAS 结果用图 4b 中的等高线图展示。此外, 特征波长 431, 407, 384 nm 处的吸光度( $\alpha$ )随偏振角度( $\theta$ )的变化显示出吸光度的偏振角度依赖性(图 4c)。吸光度的偏振

角度依赖性可以采用正弦函数来描述, 它们随角度变化的两个极值点, 最小(最大)值分别出现在  $b$  轴( $c$  轴) 偏振方向上。这意味 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 具有本征各向异性, 并且沿  $c$  轴方向有更强的光吸收。将二向色比定义为沿  $c$  轴方向的吸光度与沿  $b$  轴方向的吸光度的比值:  $\alpha_c/\alpha_b$ , 用以评估光吸收的各向异性, 计算 3 个特征吸收峰处的

二向色比, 分别为 1.772, 1.813, 1.703。光吸收二向色比是与厚度相关的, 但是由于实验条件的限制, 仅测试了厚度为十几纳米左右的 C6-DPA 2DOSC<sub>s</sub> 的光吸收。这些数据为后续利用 C6-DPA 晶态膜制备偏振光电器件提供了初步参考。

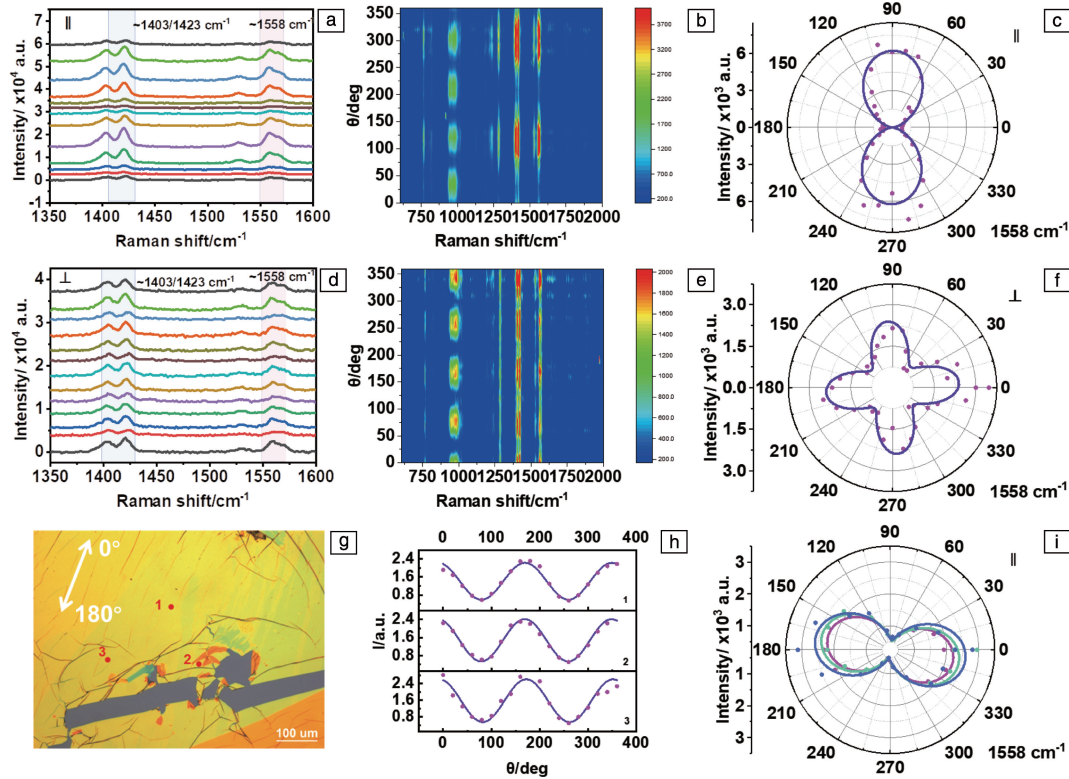


图 3 平行模式(a)和垂直模式(d)的角分辨偏振拉曼光谱, 在  $1403/1423\text{ cm}^{-1}$  和  $1558\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼光谱特征峰分别用蓝色和红色阴影标记, 光谱从下到上, 其对应的偏振角分别为  $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ, 180^\circ, 210^\circ, 240^\circ, 270^\circ, 300^\circ, 330^\circ, 360^\circ$ ; 平行模式(b)和垂直模式(e)中获得的角分辨偏振拉曼光谱的等高线映射图; 在平行模式(c)和垂直模式(f)测试中,  $1558\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰强度作为样品旋转角度的函数的极坐标图, 实验数据用紫色点表示, 理论拟合数据用蓝色曲线表示; 偏振拉曼测试样品位置信息, 白色箭头表示初始偏振方向相对于样品的位置(g); 平行模式测试下, C6-DPA 薄膜不同位置  $1558\text{ cm}^{-1}$  特征峰强度随偏振角度的变化(h); 平行模式测试下, 不同样品位置  $1558\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰强度作为样品旋转角度的函数的极坐标图, 其中, 紫色实线和圆点分别代表位置 1 的实验数据和模拟数据, 蓝色实线和圆点代表位置 2 的实验数据和模拟数据, 绿色实线和圆点代表位置 3 的实验数据和模拟数据(i)

Fig. 3 Angle-resolved polarized Raman spectra acquired in the parallel configuration (a) and cross configuration (d), the signature Raman peak at  $1403/1423\text{ cm}^{-1}$  and  $1558\text{ cm}^{-1}$  and shaded with blue color and red respectively, from the bottom spectrum to the top one, their corresponding polarization angle is  $0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 150^\circ, 180^\circ, 210^\circ, 240^\circ, 270^\circ, 300^\circ, 330^\circ, 360^\circ$ , respectively; contour mapping of angle-resolved polarized Raman spectra acquired in the parallel configuration (b) and cross configuration (e); the polar plotting of the  $1558\text{ cm}^{-1}$  Raman peak intensity as a function of sample rotation angle for the parallel configuration (c) and cross configuration (f) measurement, experimental data are represented by purple dots, and theoretical fitting data is represented by blue curve; sample position information in the polarization Raman test, white arrows indicate the position of the initial polarization direction relative to the sample (g); Raman peak intensity at different positions as a function of polarization angle ( $\theta$ ) at the signature Raman peak  $1558\text{ cm}^{-1}$  (h); in parallel configuration test, the intensity of  $1558\text{ cm}^{-1}$  Raman peak at different sample positions as a function of the sample rotation angle, the solid purple line and dot represent the experimental data and simulation data of position 1 respectively, solid blue lines and dots represent experimental and simulated data for position 2, solid green lines and dots represent experimental and simulated data for position 3 (i)

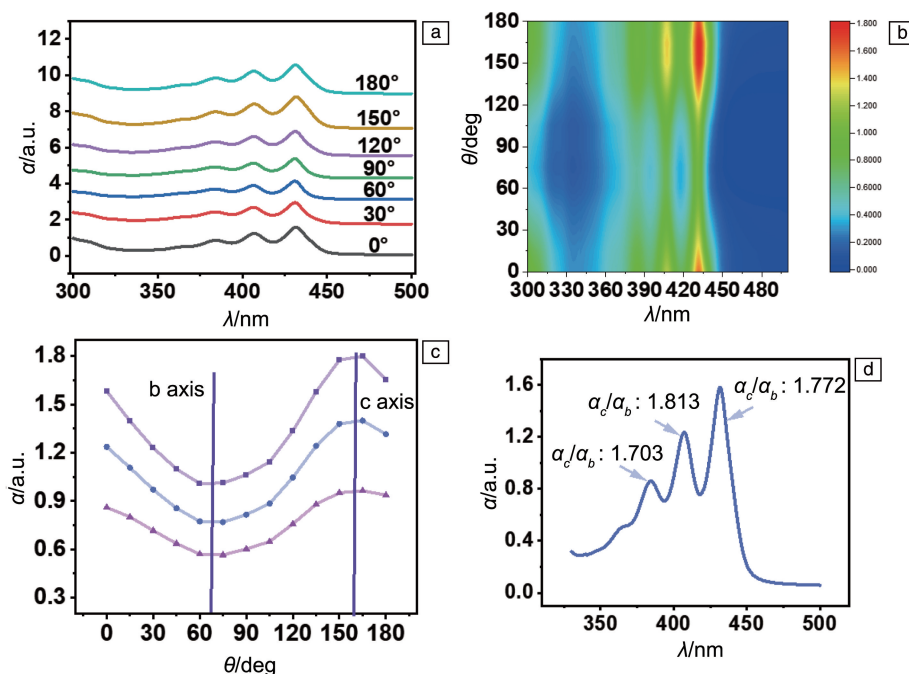


图4 偏振角度为  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $150^\circ$ ,  $180^\circ$  时获得的光学吸收光谱(a); 偏振吸收光谱等高线图(b); 431, 407, 384 nm 3 个主要特征吸收峰处的吸光度  $\alpha$  随偏振角  $\theta$  的变化规律(c); 在吸收光谱中标记 431(1.772), 407(1.813), 384(1.703) 波长处的二向色比  $\alpha_c/\alpha_b$  值(d)

Fig. 4 Optical absorption spectra acquired at the polarization angle of  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $150^\circ$ ,  $180^\circ$  (a); contour mapping of polarization-resolved optical absorption spectra (b); the variation of absorbance ( $\alpha$ ) as a function of polarization angle ( $\theta$ ) at the three major absorption peaks: 431, 407, 384 nm (c); the values of dichroic ratio  $\alpha_c/\alpha_b$  at the wavelength of 431(1.772), 407(1.813), 384(1.703) are denoted (d)

对 C6-DPA 二维晶态薄膜的本征各向异性的初步表征结果, 显示了 C6-DPA 2DOSC 在偏振探测方面的应用潜力。进一步构筑了以 C6-DPA 2DOSC 为活性层的两端光电探测器件, 并研究其偏振响应特性(如图 5a 和 5b)。制备了窄沟道器件, 其沟道长度约为  $10\ \mu\text{m}$ (如补充信息图 S5a 插图所示)。沟道长度是影响光电响应的重要因素, 光电响应分为光诱导下产生光生激子、光生激子的扩散、分离, 以及由两电极分别收集空穴、电子产生电势差这几个过程。而沟道长度会影响光生载流子的分离过程, 较小的沟道可以促进载流子的分离和电荷的收集。实验过程中, 采用商用的 405 nm 的激光作为光源诱导光电流, 施加 40 V 的源漏电压, 施加激光采用脉冲方式, 具体步骤参见实验部分的器件测试部分。测试了不同偏振角度下的光电流, 如图 5c 所示, 可以看出光电流随角度的变化大致呈正弦曲线。将初始偏振方向设置为沿沟道方向, 定义初始偏振角度为  $0^\circ$ , 根据测试结果, 定义光电流最强的偏振角度为  $0^\circ$  和  $180^\circ$ , 为校准偏振角度。光电流的差异来源于不同晶轴方向上分子结构堆积的不同, 显然, 偏振光响应电流在  $c$  轴( $b$  轴)方向上达到最大(最小)。分别在偏振方向沿  $c$  轴和  $b$  轴(即校准偏振角度为  $0^\circ$  和  $90^\circ$ ) 时, 测试随源漏电压  $V_{\text{ds}}$  变化的光响应  $I$ - $V$

曲线, 如补充信息图 S5a 所示, 可以明显看出在任意  $V_{\text{ds}}$  下, 偏振方向沿  $c$  轴方向的光电流都大于沿  $b$  轴方向的光电流。如图 5d 所示, 进一步将光电流随角度的依赖关系图在极坐标下展示, 更加直观地显示出光电流的周期性变化。定义光电流的二向色性比为偏振方向沿  $c$  轴方向的光电流与沿  $b$  轴方向的光电流的比值, 测试结果显示二向色性比为 1.28。在测试中, 光电流二向色性比最大可达 2.39, 具体测试结果参见补充信息图 S5b~S5d, 超过 C6-DPA 2DOSC 于 405 nm 处的光吸收的二向色性比, 考虑可能是由于薄膜厚度的原因而低估了 C6-DPA 晶态薄膜的最高光吸收二向色性比。

为了进一步探索 C6-DPA 2DOSC 在大面积阵列器件方面的应用潜力。在 C6-DPA 大面积晶体薄膜上制备了  $4\times 4$  阵列, 如图 5b 所示, 器件分别标记为 D1, D2, D3...D16, 测试了大面积薄膜上不同偏振角度下的光电流以确定 C6-DPA 2DOSC 的晶轴方向。之后, 分别测试了 D1~D16 的偏振方向沿  $c$  轴和  $b$  轴方向的光电响应, 见补充信息图 S6。采用三维带状图展示了 D1~D16 不同源漏电压下对应的光电流的二向色性比, 如图 5e 所示, 可以看出不同器件在不同  $V_{\text{ds}}$  下的光电响应的二向色性比大多在 1.2~1.8 之间, 均展示出了较高的各向异性。此



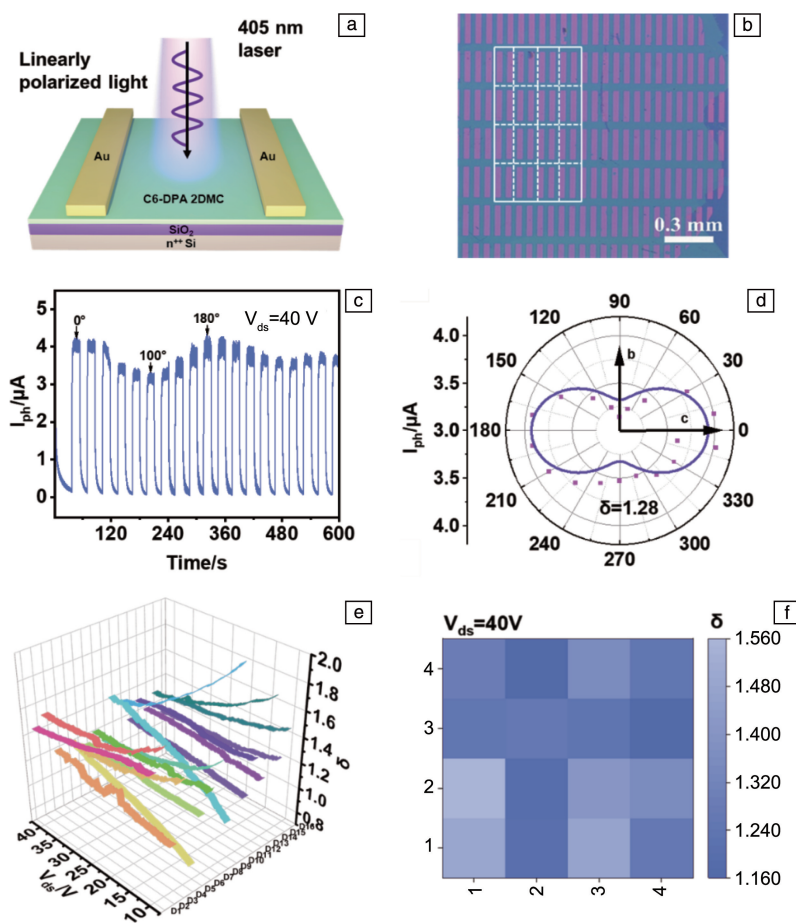


图 5 偏振光电探测实验装置原理图(a); 大面积阵列器件实物图展示, 16 个器件分别编号为 D1~D16(b); 脉冲线偏振 405 nm 激光(脉冲时间间隔为 30 s)照射下,  $V_{ds}=40$  V 时,  $I_{ph}$  作为时间的函数, 相邻脉冲间隔的极化角步长为  $20^\circ$ , 激光辐照功率恒定为  $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  (c);  $I_{ph}$  作为校正偏振角度函数的极坐标图, 照射的激光能量恒定, 为  $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (d); D1~D16 不同  $V_{ds}$  下的  $\delta$  三维带状图(e);  $V_{ds}=40$  V 时, 基于 C6-DPA  $4 \times 4$  阵列的  $\delta$ (f)

Fig. 5 Schematic of experimental setup for polarization detection (a); the physical image of the large-area array device is shown, and the 16 devices are numbered D1~D16 (b); under the irradiation of pulsed linearly polarized 405 nm laser (pulse time interval of 30 s),  $V_{ds}=40$  V,  $I_{ph}$  as a function of time, the polarization angle step of adjacent pulse interval is  $20^\circ$ , the laser irradiation power is constant at  $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c); the polar plotting of  $I_{ph}$  as a function of corrected polarization angle, the irradiating laser power has a constant value of  $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (d); the  $\delta$  three-dimensional strip chart under different  $V_{ds}$  of D1~D16 (e);  $\delta$  measured from C6-DPA based  $4 \times 4$  array at  $V_{ds}=40$  V (f)

外, 提取 D1~D16 在  $V_{ds}=40$  V 时的二向色性比, 绘制了  $4 \times 4$  的热度图(图 5f), 可以看出器件的光响应的偏振度具有较好的均匀性。

## 4 结 论

本研究展示了一种有机半导体二维单晶薄膜(C6-DPA 2DOSCs)的偏振响应的光电探测器, 采用角分辨偏振拉曼光谱(ARPRS)、偏振吸收光谱(PRAS)等手段表征了 C6-DPA 2DOSCs 的面内各向异性。实验表明, C6-DPA 晶态薄膜在分子振动、光吸收方面均具有较强的各向异性。基于 C6-DPA 晶体制备的光电探测器表现出较好的偏振响应特性, 二向色性比最高可达约 2.39。凭借

C6-DPA 良好的分子堆积和溶液加工特性带来的结晶性和成膜性方面的优势, 通过空间限域的溶液外延法制备了大面积高质量薄膜, 不仅保证了光电探测器的偏振响应特性, 更推动了有机偏振光电探测器向大面积阵列化集成器件的进一步发展。



附件: <http://www.mat-china.com/oa/DArticle.aspx?type=view&id=202111031>

## 参考文献 References

[1] TYO J S, GOLDSTEIN D L, CHENAULT D B, *et al.* Applied Optics

- [J], 2006, 45(22): 5453–5469.
- [2] TONG L, HUANG X, WANG P, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 2308.
- [3] DONG H L, FU X L, LIU J, *et al.* Advanced Materials[J], 2013, 25(43): 6158.
- [4] YAO Y F, DONG H L, HU W P. Polymer Chemistry[J], 2013, 4(20): 5197–5205.
- [5] GU P C, HU M X, DING S, *et al.* Chinese Chemical Letters[J], 2018, 29(11): 1675–1680.
- [6] REN X C, YANG F X, GAO X, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(24): 1801003.
- [7] TAO J W, LIU D, QIN Z S, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(12): 1907791.
- [8] YAO Y F, CHEN Y S, WANG H L, *et al.* SmartMat[J], 2020, 1: e1009.
- [9] LIN Y Z, WANG J Y, ZHANG Z G, *et al.* Advanced Materials[J], 2015, 27(7): 1170–1174.
- [10] QIN Z S, GAO H K, LIU J Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(37): 1903175.
- [11] 谢子仪, 刘单, 张逸寒, 等. 高等学校化学学报[J], 2020, 41: 1179–1193.
- XIE Z Y, LIU D, ZHANG Y H, *et al.* Chemical Journal of Chinese Universities[J], 2020, 41: 1179–1193.
- [12] WANG C, ZHANG X T, HU W P, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2020, 49(3): 653–670.
- [13] FUENTES-HERNANDEZ C, CHOU W F, KHAN T M, *et al.* Science[J], 2020, 370(6517): 698–701.
- [14] GONG X, TONG H, XIA Y J, *et al.* Science[J], 2009, 325(5948): 1665–1667.
- [15] WANG Y, SUN L J, WANG C, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2019, 48(6): 1492–1530.
- [16] TANG Q X, LI L Q, SONG Y B, *et al.* Advanced Materials[J], 2007, 19(18): 2624–2628.
- [17] ZHANG Y J, DONG H L, TANG Q X, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2010, 132(33): 11580–11584.
- [18] GUO Y L, DU Y C, YU G, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2010, 20(6): 1019–1024.
- [19] TAO J W, LIU D, QIN Z S, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(12): 1907791.
- [20] ZHANG Y H, QIAO J S, GAO S, *et al.* Physical Review Letters[J], 2016, 116(1): 016602.
- [21] WANG C, REN X C, XU C H, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(16): 1706260.
- [22] XU C H, HE P, LIU J, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(33): 9519–9523.
- [23] YAO J R, ZHANG Y, TIAN X Z, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 58(45): 16082–16086.
- [24] TIAN X Z, YAO J R, ZHANG L J, *et al.* Nano Research[J], 2022, 15(3): 2667–2673.
- [25] LEE H, KIM E, LEE Y, *et al.* Science Advances[J], 2018, 4(11): eaas9530.
- [26] WANG H L, LIU H T, ZHAO Q, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(32): 1701772.
- [27] TORDERA D, PEETERS B, AKKERMAN H B, *et al.* Advanced Materials Technologies[J], 2019, 4(11): 19900651.
- [28] KARMAN S B, DIAH S Z, GEBESHUBER I C, *et al.* Sensors[J], 2012, 12(11): 14232–14261.
- [29] ZHANG W J, CAO Y, ZHANG X Z, *et al.* Applied Optics[J], 2015, 54(30): 8962–8970.
- [30] HONG T, CHAMLAGAIN B, LIN W Z, *et al.* Nanoscale[J], 2014, 6(15): 8978–8983.
- [31] YUAN H T, LIU X G, AFSHINMANESH F, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2015, 10(8): 707–713.
- [32] LIU F C, ZHENG S J, HE X X, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2016, 26(8): 1169–1177.
- [33] WANG X T, LI Y T, HUANG L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2017, 139(42): 14976–14982.
- [34] 魏钟鸣, 夏建白. 物理学报[J], 2019, 68(16): 7–20.
- WEI Z M, XIA J B. Acta Physica Sinica[J], 2019, 68(16): 7–20.
- [35] WANG X G, XIONG T, ZHAO K, *et al.* Advanced Materials[J], 2022, 34(2): 2107206.
- [36] WANG T Y, ZHAO K, WANG P, *et al.* Advanced Materials[J], 2021, 33: 2105665.
- [37] WU J X, MAO N N, XIE L M, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2015, 54(8): 2366–2369.
- [38] AYIANIA M, WEISS-HORTALA E, SMITH M, *et al.* Carbon[J], 2020, 167: 559–574.

(编辑 吴 锐)

---

## Supporting Information

# 有机半导体大面积二维单晶膜的偏振光电探测器件

张 钰<sup>1,2</sup>, 王天禹<sup>1</sup>, 秦正生<sup>1,2</sup>, 王永帅<sup>1,2</sup>, 董焕丽<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院化学研究所 有机固体重点实验室 北京分子科学国家重点实验室, 北京 100190)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

## 目 录

图 S1 C6-DPA 的正置偏光显微照片

图 S2 DPA 分子及其晶体结构信息

图 S3 模拟 C6-DPA 晶体结构信息

图 S4 C6-DPA 的偏振拉曼光谱补充信息

图 S5 C6-DPA 偏振光电探测器性能展示

图 S6 D1-D16 器件的 I-V 曲线



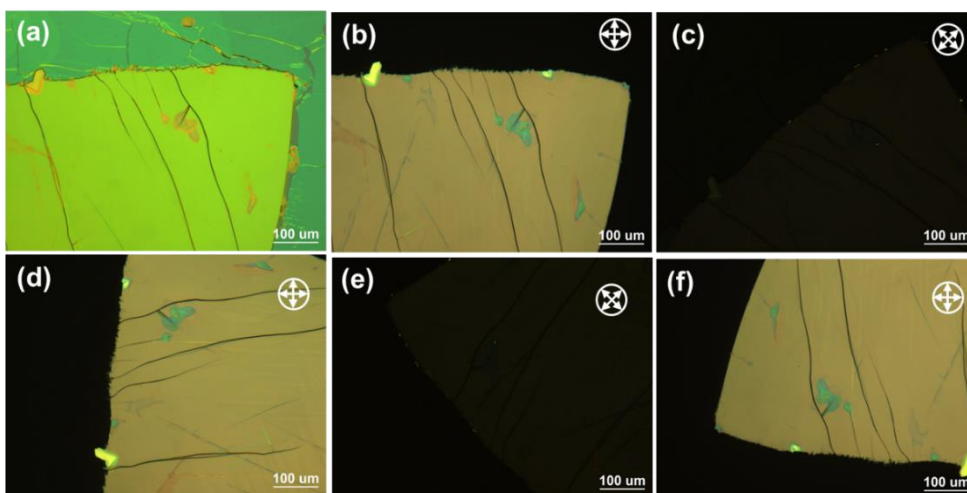


图 S1 较厚的 C6-DPA 薄膜的 OM 照片(a); 正置偏光显微照片, 偏振角度为 0°(b), 45°(c), 90°(d), 135°(e), 180°(f)  
Fig. S1 OM image (a) of the thicker C6-DPA film; cross-polarized optical micrographs, the polarization angle is 0°(b), 45°(c), 90°(d), 135°(e), 180°(f)

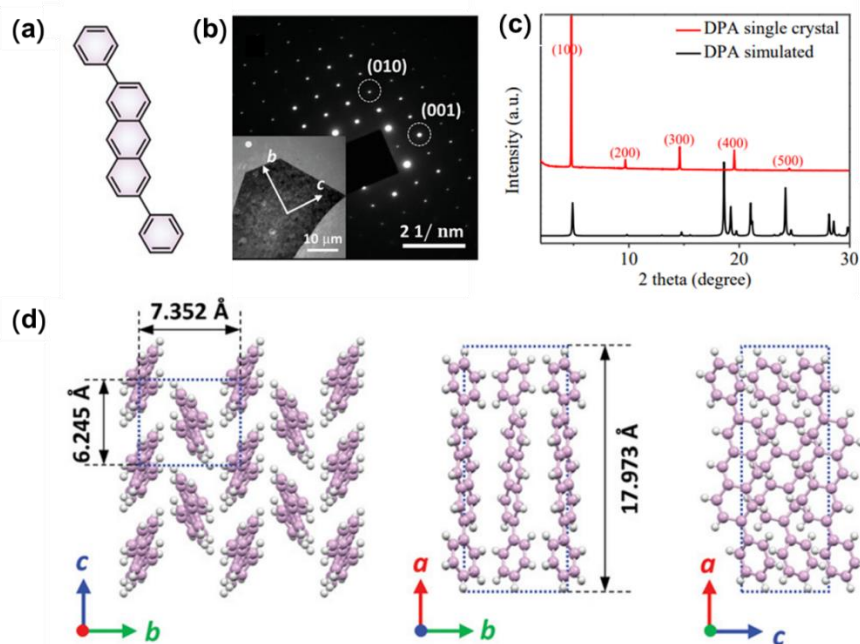


图 S2 DPA 分子结构示意图(a); DPA 晶体的 TEM 照片(插入)和 SAED 照片(b); Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上 DPA 晶体的 XRD 谱图及其单晶数据模拟的 XRD 峰(CCDC: 1044209) (c); DPA 晶体在 *bc*, *ab*, *ac* 晶面的分子堆积示意图, 标注晶格参数 *a* (17.973 Å), *b* (7.352 Å), *c* (6.245 Å) (d)

Fig. S2 Schematic of DPA molecular structure (a); TEM image (insert) and SAED pattern of a DPA crystal (b); XRD pattern of DPA crystals on Si/SiO<sub>2</sub> substrate and the simulated XRD peaks from its single crystal data (CCDC: 1044209) (c); illustration of molecular packing in DPA crystals in the *bc*, *ab*, *ac* crystal plane, key lattice parameter *a* (17.973 Å), *b* (7.352 Å), *c* (6.245 Å) is labeled (d)

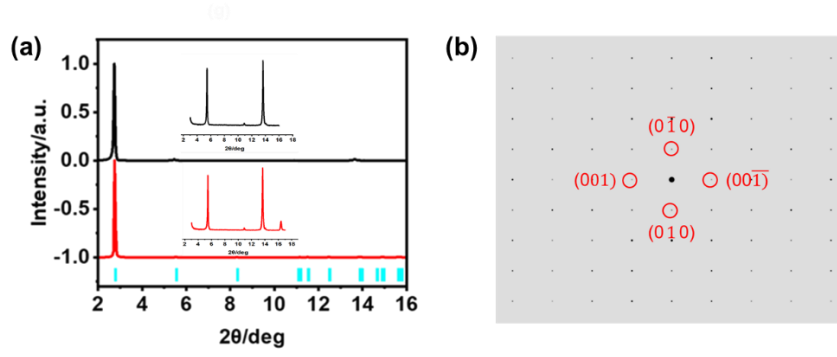


图 S3 C6-DPA 二维晶态膜的 XRD 图（黑色）和模拟的 C6-DPA 晶体的 XRD 图（红色）(a)，模拟的 C6-DPA 晶体的电子衍射点 (b)

Fig. S3 XRD patterns of C6-DPA two-dimensional crystalline film (black) and simulated C6-DPA crystal (red) (a), the simulated electron diffraction points of C6-DPA crystal (b)

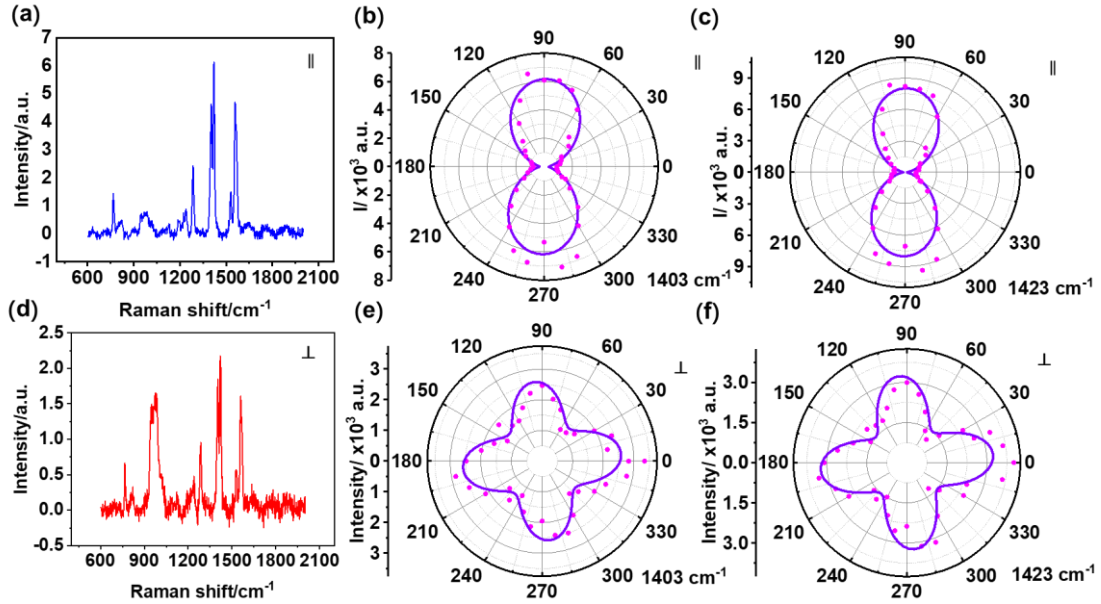


图 S4 平行（蓝线）(a)和垂直模式（红线）(d)的 C6-DPA 晶体的拉曼光谱测试数据；1403  $\text{cm}^{-1}$  处拉曼峰强度图作为测量的样品旋转角函数的极坐标图，平行模式(b)，垂直模式(e)，实验数据用粉红色圆点表示，理论拟合数据用紫色曲线表示；1423  $\text{cm}^{-1}$  处拉曼峰强度图作为测量的样品旋转角函数的极坐标图，平行模式(c)，垂直模式(f)，实验数据用粉红色圆点表示，理论拟合数据用紫色曲线表示

Fig. S4 Experimentally measured Raman spectrum of C6-DPA crystals in parallel (blue-line) (a) and cross configuration (red-line) (d); the polar plotting of the 1403  $\text{cm}^{-1}$  Raman peak intensity as a function of sample rotation angle for the parallel-configuration (b) and cross-configuration measurement (e), experimental data are represented by pink dots, and theoretical fitting data is represented by purple curve; the polar plotting of the 1423  $\text{cm}^{-1}$  Raman peak intensity as a function of sample rotation angle for the parallel-configuration (c) and cross-configuration measurement (f), experimental data are represented by pink dots, and theoretical fitting data is represented by purple curve

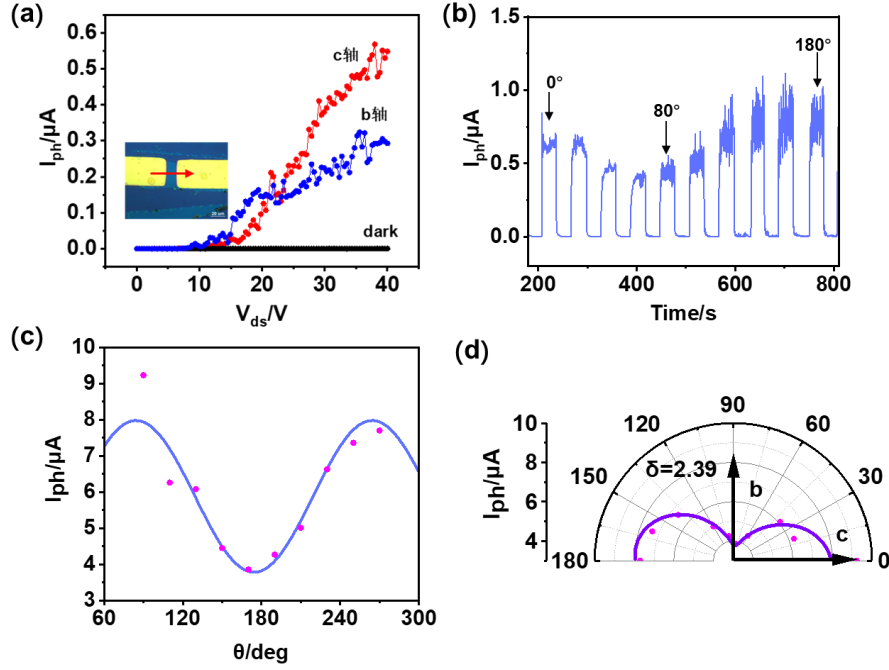


图 S5 在 405 nm 线偏振激光 ( $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 照射下, 偏振方向为  $b$  轴 (蓝色) 和  $c$  轴 (红色) 方向时明显不同的  $I$ - $V$  曲线(a); 脉冲线偏振 405 nm 激光 (脉冲时间间隔为 30 s) 照射下,  $V_{ds} = 40 \text{ V}$  时,  $I_d$  作为时间的函数, 激光辐照功率恒定为  $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  (b); 光电流作为偏振角度的函数, 实验数据用粉色圆点表示, 理论拟合数据用紫色曲线表示(c); 基于 C6-DPA 2DMC 的光探测器,  $I_{ph}$  作为校正偏振角的函数的极坐标(d)

Fig. S5 Under the irradiation of linearly polarized 405 nm laser ( $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), the  $I$ - $V$  curves is obviously different when the polarization direction is  $b$ -axis (blue) and  $c$ -axis (red) (a); under the irradiation of pulsed linearly polarized 405 nm laser (pulse time interval is 30 s), when  $V_{ds} = 40 \text{ V}$ ,  $I_d$  as a function of time, the laser irradiation power is constant at  $55 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  (b); photocurrent as a function of polarization angle, experimental data is represented by pink dots, and theoretical fitting data is represented by purple curves (c); C6-DPA 2DMC-based photodetector, polar coordinates with  $I_{ph}$  as a function of corrected polarization angle (d)



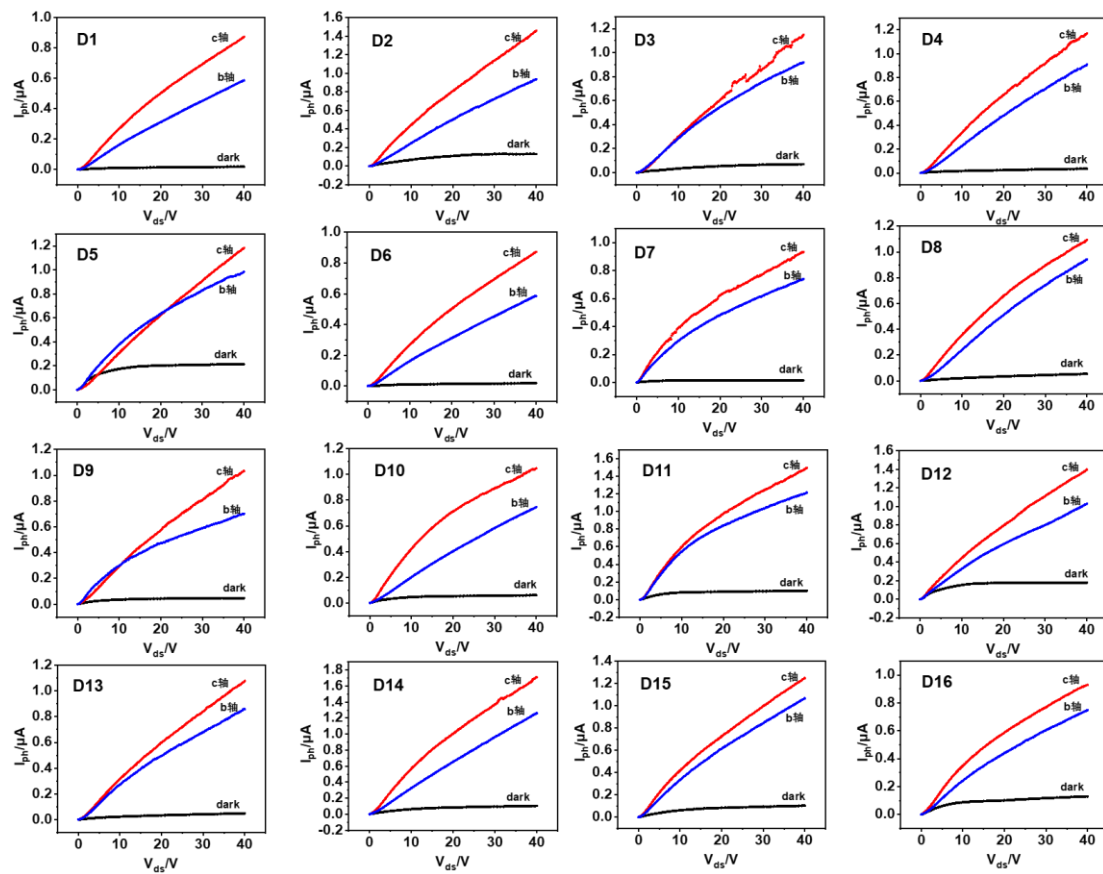


图 S6 基于 C6-DPA 大面积薄膜的  $4 \times 4$  阵列中 D1-D16 器件偏振方向沿两个不同主晶轴方向的 I-V 曲线  
 Fig. S6 I-V curves of the D1-D16 devices in the  $4 \times 4$  array based on the C6-DPA large-area film when the polarization directions along the two different main crystal axis directions.