arXiv:2304.00390v1 [cond-mat.mtrl-sci] 1 Apr 2023

通过超快激发关联光谱解析半导体中的非线性复合动力学：光致发光与光电流检测

Esteban Rojas-Gatjens, † KailaYallum, ‡ Yangwei Shi, ¶,§ Yulong Zheng, †Tyler Bills, † Carlo Andrea Riccardo Perini, ‖ Juan-Pablo Correa-Baena, ‖David S. Ginger, ¶ Natalie Banerji, ‡ 以及 Carlos Silva-Acu˜na*,†,⊥,‖

†化学与生物化学学院，佐治亚理工学院，美国佐治亚州亚特兰大 *30332*

‡化学、生物化学与药学系，伯尔尼大学，*Freiestrasse 3*，*CH-3012* 伯尔尼，瑞士

¶华盛顿大学化学系，美国华盛顿州西雅图 *98195*§分子工程与科学研究所，华盛顿大学，美国华盛顿州西雅图 *98195*

‖佐治亚理工学院材料科学与工程学院，美国佐治亚州亚特兰大市，邮编*30332*

⊥佐治亚理工学院物理学院，美国佐治亚州亚特兰大，邮编 *30332*

电子邮件：carlos.silva@gatech.edu

摘要

我们通过时间积分的光致发光和光电流测量，探索激发关联光谱在检测两类不同半导体中的非线性光物理动力学方面的应用。在该实验中，两个延迟时间可变的飞秒脉冲激发半导体，并通过锁相放大器进行相敏检测，测量由各脉冲诱导的布居非线性动力学所产生的时间积分光致发光或光电流分量，并将其表示为脉冲间延迟的函数。我们重点研究两种光学性质迥异的极端材料体系：一种典型的铅卤钙钛矿（LHP）太阳能电池，其初级光激发为光生电荷载流子；以及一种单组分有机半导体二极管，其初级光激发为弗伦克尔激子。这两种检测方案在这两类对比鲜明的体系中所反映的光激发动力学各不相同。两种材料体系的光致发光检测方案中的非线性动力学贡献均源于辐射复合，而LHP中的光电流直接产生，有机体系中的光电流则在激子解离后间接产生。因此，比较两种检测方案的测量结果时，这两个体系的基本光物理特性呈现出不同的表现。我们的结果表明，LHP体系中的光致发光检测可提供有关陷阱辅助复合和俄歇复合过程的宝贵信息；但这些过程在光电流响应中以复杂的方式交织在一起，因此难以区分。相比之下，有机半导体体系的非线性光致发光和光电流测量呈现出关联更直接的响应，因为电荷载流子是次级激发，仅通过激子解离过程产生。我们提出，双分子湮灭途径是单组分有机半导体器件中电荷载流子产生的主要来源。总体而言，我们的工作凸显了激发关联光谱在现代半导体材料研究中的应用价值，尤其是在分析决定其电子和光学性质的非线性光物理过程方面。

引言

探测光激发动力学是光电子学中材料表征的基石。光激发可能发生辐射复合、缺陷俘获/去俘获，以及双分子复合和俄歇复合等高阶过程。这些复合动力学通常会导致响应随光激发密度呈现非线性，而通过解析随时间变化的粒子布居，便可确定这些动力学过程。研究人员通常通过以下实验探测非线性响应：（i）依赖强度的稳态光致发光和光电流实验，其中信号$S(I)$偏离线性响应 $S(I) \propto I^{\alpha}$ 的情况[1] 可被观察到；（ii）时间分辨光致发光[2,3]；或（iii）瞬态吸收光谱。[4–6] 然而，使用这些技术区分不同的非线性区间可能存在歧义，而且随着系统组分增多，分析也可能变得复杂。von der Linde 和 Rosen 最初提出的[7,8] 激发关联（EC）光谱，通过双重振幅调制和相敏检测，能够以极高灵敏度表征非线性响应。此外，该方法还能描绘非线性贡献随时间的演变。在 EC 光谱中，对两个复制的超快脉冲分别以频率 Ω_1 和 Ω_2, 进行振幅调制，再使用锁相检测在参考频率 $|\Omega_1 + \Omega_2|$ 处解调，即可分离出非线性分量。EC 光谱已被广泛用于表征多种无机半导体的载流子寿命。[9–13] 尽管具有实用价值，有机半导体和铅卤化物钙钛矿（LHP）半导体领域都尚未将其作为常规技术。直到最近，Srimath Kandada 等人才利用该技术表征 $CH_3NH_3PbBr_3$ 薄膜和 $CsPbBr_3$ 纳米晶中的缺陷密度和能级深度。[14] Moran课题组提出了 EC 光谱的一种变体，利用可调谐窄带激发波长表征层状钙钛矿量子阱结构。[15–17] 我们此前已采用 ECPL 表征混合卤素、混合阳离子金属卤化物钙钛矿中的缺陷态。[18,19]

本文采用光致发光（PL）和光电流（PC）检测相结合的 EC 光谱技术，表征两种光电二极管的非线性响应，其中一种是

太阳能电池中的 LHP，另一种是有机半导体单组分垂直二极管。我们详细介绍如何利用简化的动力学复合模型解读激发相关信号，并以此阐明这些材料体系中的非线性动力学类别。首先，我们讨论 LHP 中产生电荷调制光谱信号的典型光物理过程。我们发现，在光致发光检测（ECPL）中，陷阱辅助复合和俄歇复合分别主导 LHP 器件在低注量和高注量下的非线性响应。在光电导检测（ECPC）中，非线性分量源于双分子复合和俄歇复合；然而，采用这种检测方案难以区分这两种贡献。我们还描述了有机半导体二极管中产生电荷调制光谱信号的光物理情形。在这种情况下，初始激发产生的是弗伦克尔激子，且电荷载流子并非直接注入，因此 ECPL 和 ECPC 可分别提供关于激子和电荷布居演化的互补信息。

结果

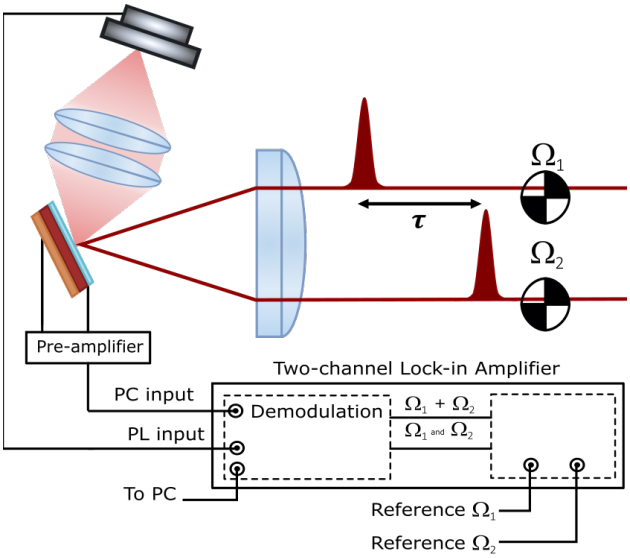

图 1：激发关联测量的示意图。光致发光信号由光电二极管测量，光电流则由电流放大器处理。两种信号均被送入锁相放大器，该放大器对输入信号进行解调，解调频率为两个振幅调制参考波形的基频 Ω_1 和 Ω_2, ，以及边带 $\Omega_1 + \Omega_2$。

铅卤钙钛矿中的非线性动力学

我们制备了倒置器件，其采用组成为 $FA_{0.83}Cs_{0.17}Pb(I_{0.85}Br_{0.15})_3$ 的混合阳离子混合卤化物钙钛矿，文中将其称为 Cs17Br15，其中 FA^+ 指甲脒阳离子。补充材料中的图 S1(a) 展示了 ITO/MeO-2PACz 上 Cs17Br15 薄膜的线性吸收和光致发光光谱。补充材料及先前的工作[19] 提供了有关器件结构和表征的更多细节。简而言之，这些薄膜及其制备工艺使最佳器件的光电转换效率达到约 15.90%。外量子效率（EQE）测量结果见补充材料中的图 S2。需要强调的是，我们在完整的器件堆叠结构上进行 ECPL 和 ECPC 测量，其典型 PL 量子产率约为 0.8%。进行 ECPL 和 ECPC 测量时，我们使用能量为 2.638 eV、脉宽为 220 fs 的脉冲激发样品，注量范围为 1 至 $40\,\mu$J cm^{-2}。图 1 展示了 EC 实验的示意图，附录中则详细介绍了我们的实验实现方法。

由于金属卤化物杂化钙钛矿是直接带隙半导体，其复合动力学涉及光生载流子的多种过程：电子与空穴的二级（双分子）辐射复合、光生少数载流子与多数载流子的拟一级辐射复合、深陷阱辅助的一级非辐射复合，以及三级俄歇复合。[20–22] 这些过程可由方程 1、2 和 3 充分描述，其中 B 为双分子速率常数，γ_t 为载流子俘获速率常数，γ_r 为陷阱复合速率常数，γ_{Auger} 为俄歇复合速率常数。此外，N_t 和 n_t 分别对应空置和已占据的陷阱位点。假设电子和空穴直接产生，因此在求解微分方程时，将其产生后的布居视为初始条件。需要注意的是，我们没有明确考虑激子的非孪生载流子缔合与解离，因为这不会引入不同的复合级数；此外，激子在

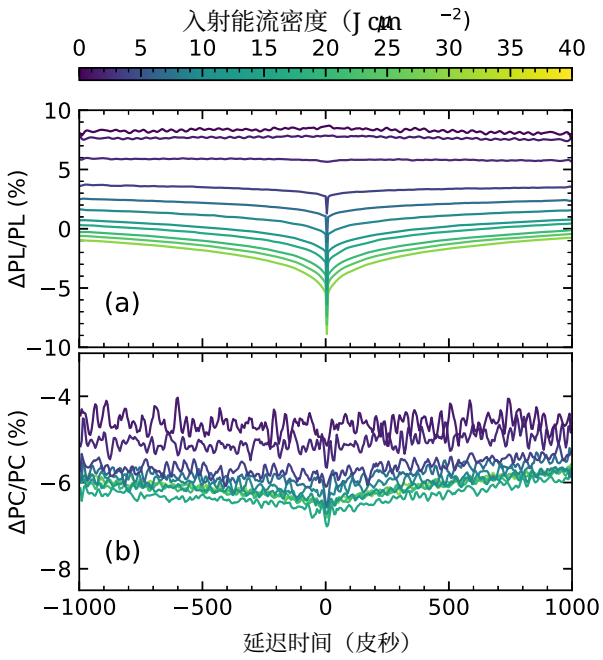

图 2：对典型 Cs17Br15 器件进行的激发关联光谱测量。(a) 通过光致发光检测和 (b) 通过光电导检测得到的非线性响应。两种情况下，泵浦波长均为 470 nm，通量范围由伪彩色坐标轴表示。

室温下既不会产生，也不稳定。[23]

$$\frac{dn}{dt} = -Bnp - \gamma_t(N_t - n_t)\, n - \gamma_{Auger_1} p n^2 - \gamma_{Auger_2} p^2 n, \tag{1}$$

$$\frac{dp}{dt} = -Bnp - \gamma_r n_t p - \gamma_{Auger_1} p n^2 - \gamma_{Auger_2} p^2 n, \tag{2}$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{dn}{dt} - \frac{dp}{dt}. \tag{3}$$

一种假设存在浅施主的模型曾用于描述 $CH_3NH_3PbBr_3$,[14]，其中浅陷阱会对半导体进行掺杂。根据该模型，我们预期会观察到由浅陷阱中的快速俘获导致的正向亚纳秒动力学，同时 ECPL 响应会随着激发能流密度的增加而增强。然而，正如以下所述，该模型并不适用于我们研究中的 Cs17Br15器件。ECPL 和 ECPC 测量分别如图 2(a) 和图 2(b) 所示。时间曲线显示了扫描两个脉冲之间的延迟时非线性信号恢复的百分比，

负延迟与正延迟之间的对称性表明，两个脉冲的强度相近。对于 ECPL，在低注量下，我们观察到具有慢动力学的非线性响应。随着注量增加，非线性响应的幅度逐渐减小，直至在最高注量下改变符号。我们排除了浅施主模型，因为这些实验特征与 Kandada等人 在参考文献 14 中所述模型的预测不符。图 2(a) 中的 ECPL 信号呈现两个截然不同的区域：低注量下为缓慢的正向曲线，高注量下则表现为快速负非线性。相比之下，图 2(b) 所示的 ECPC 响应仅显示负向贡献，且信号符号不会随注量增加而改变。为解释每种技术所提供的信息，我们根据复合模型来分析 LHPs 的 EC 测量。方程 1、2 和 3 没有解析解。然而，通过采用以下所述的一系列假设，我们可以理解特定过程对非线性光致发光和光电流的贡献。

陷阱辅助复合

我们沿用先前关于陷阱辅助复合的研究所作的假设。[9,24]具体而言，我们假设工作在低激发密度下，因此俄歇复合不会占主导地位，可以忽略不计。此外，对于 PL 量子产率较低的材料（例如 LHP），非辐射陷阱辅助通道通常主导载流子复合，因此 $Bnp \ll \gamma_t N_t n$。由此，电子和空穴密度可近似表示为：

$$n(t) = n(0)\exp(-\gamma_t N_t t), \tag{4}$$

$$p(t) = p(0)\exp(-\gamma_r n_t t). \tag{5}$$

我们首先讨论 ECPL 的情况。探测到的 PL 定义见公式 6。假设描述每个脉冲产生的载流子的时间函数是狄拉克 δ

函数。随后，我们将描述总光致发光强度的积分拆分为两部分：一部分考虑第二个脉冲之前光激发的载流子，另一部分考虑第二个脉冲之后光激发的载流子。这里， $n_1(t)$ 和 $p_1(t)$ 对应第一个脉冲到达后载流子按照公式 4-5 的演化；初始条件就是第一个脉冲产生的载流子，即 $n_1(0) = p_1(0) = n_0$。 $n_2(t)$ 和 $p_2(t)$ 对应第二个脉冲之后载流子的演化。这些载流子密度用相同的表达式描述，但初始条件不同，即 $n_2(0) = n_0 + n_1(\tau)$ 和 $p_2(0) = n_0 + p_1(\tau)$，因为我们需要考虑第一个脉冲产生的残余载流子。

$$I_{Total\,PL} \propto \int_0^{\tau} n_1(t)p_1(t)dt + \int_{\tau}^{\infty} n_2(t-\tau)p_2(t-\tau)dt. \tag{6}$$

对方程6积分并减去各个脉冲的贡献（$2n_0^2$）后，我们得到方程7所示的光致发光强度的非线性分量（I_{NPL}）。请注意，该非线性项为正值，这符合预期，因为陷阱填充会减少非辐射衰减通道。我们注意到，在这些假设下， I_{NPL}遵循与常规时间分辨实验相同的衰减规律。在实验中，对于图2(a)所示的低注量电致化学发光测量，我们观察到较慢的衰减速率，实验的时间窗口未能完整捕捉这一衰减过程。这与方程7一致，因为铅卤钙钛矿中载流子的典型寿命介于纳秒至微秒范围内。补充材料中的图S3展示了时间分辨光致发光实验。

$$I_{NPL} \propto \left(\exp(-\gamma_t N_t \tau) + \exp(-\gamma_r n_t \tau)\right). \tag{7}$$

我们对光电流检测的情况进行了类似的分析。测得的信号由方程 8 定义。为简化起见，我们忽略载流子的空间分布和载流子提取。这些假设会影响非线性信号的幅度。我们将非线性光电流解释为载流子相互作用所致。

时间分辨光致发光（见图 S3）表明，开路和短路条件下的复合动力学非常相似。因此，我们认为使用相同的光物理情景来解释 ECPL 和 ECPC 是合理的。值得注意的是，在 ECPC 中，时间分辨率来自脉冲延迟之间的延迟，而不是载流子器件提取。因此，我们只需确保器件电荷提取速度快于调制频率；事实上，它快了好几个数量级。

$$I_{Total\,PC} \propto \int_0^{\tau} (n_1(t) + p_1(t))\,dt + \int_{\tau}^{\infty} (n_2(t-\tau) + p_2(t-\tau))\,dt. \tag{8}$$

假设低能量密度下陷阱辅助复合占主导，积分函数对应于单指数衰减方程。这是激发密度的线性函数，因此非线性光电流为零。陷阱辅助复合不会导致非线性光电导响应，因此 ECPC 对陷阱不敏感。然而，在图 2(b) 所示的实验ECPC测量中，低光 fluence 下的非线性分量并非为零，且其值为负。因此，如下文所讨论，双分子复合和俄歇复合等高阶过程必然是观测到的非线性光电流的成因。

双分子复合

现在考虑双分子复合为主要复合途径的情况。在补充材料中，我们证明，如果 $Bnp \gg \gamma_t N_t n$，那么 ECPL 响应为零。完全忽略单分子复合的这种方法无法给出 ECPC 的表达式，因为积分会发散。为得到 ECPC 响应的近似解析表达式，我们假设双分子复合 B 和单分子俘获 $\gamma = \gamma_t(N_t - n_t)$ 均存在。此外，我们假设空穴和电子具有相似的俘获速率，因此 $n \approx p$。这种情形由方程 9 描述，其对应的布居演化解见

方程 10。

$$\frac{dn}{dt} = -Bn^2 - \gamma\, n. \tag{9}$$

$$n(t) = \frac{n_0\gamma/B}{(n_0 + \gamma/B)\exp(\gamma t) - n_0}. \tag{10}$$

对方程 8 进行积分并减去各个脉冲的贡献（$4n_0$）后，我们得到一个描述非线性光电流的表达式（方程 11）： I_{NPC}，其中$\alpha = n_0 B/\gamma$。请注意，在没有双分子复合（$B = 0$）的极限情况下，光电导的非线性贡献为零；而在延迟时间较长时（τ），由于脉冲在时间上不重叠，该表达式也趋于零。因此，我们可以得出结论：非线性光电流源于双分子复合，而非载流子俘获，但其时间演化遵循载流子俘获动力学。

$$I_{NPC} \propto \ln\left(1 - \frac{\alpha^2 \exp(-\gamma\tau)}{(1+\alpha)^2}\right) \approx -\frac{\alpha^2 \exp(-\gamma\tau)}{(1+\alpha)^2}. \tag{11}$$

根据方程 11，非线性光电导必为负值，这与图 2(b) 所示的实验结果一致。与 ECPL 类似，ECPC 测量呈现缓慢的时间动力学，这是预期的，因为二者都遵循载流子群体的时间演化。此外，请注意，在此情形下，双分子复合速率与载流子俘获速率之比决定了非线性光电导分量的大小。

我们忽略了载流子动力学的空间特性；由于激发样品的区域较小，这一因素实际上与实验相关。Zhou等[17] 针对钙钛矿量子阱开展了考虑载流子扩散、载流子俘获和双分子复合的载流子动力学模拟。他们观察到较长时间尺度上的非线性光电流呈负值并逐渐衰减，这与图 2(b) 中显示的慢衰减曲线一致。至此，我们已经解释了低光 fluence 下的慢动力学，以及 ECPL 和 ECPC 响应的符号。实验上，随着注量增加，我们观察到 ECPL

信号（图 2(a)）的符号发生变化，而 ECPC 响应的幅度增大但仍为负。随着注量增加，俄歇复合变得更加显著，并主导复合动力学。接下来，我们将解释俄歇复合对非线性光致发光和光电流的影响。

俄歇复合

接下来，我们考虑载流子复合由俄歇散射主导的情形。俄歇散射是一种在载流子密度较高时发生的三阶过程。同样，假设在高激发通量区间内 $p \approx n$成立，我们使用速率方程 12 描述其动力学过程。该方程的解见方程 13。这里， γ 对应单分子复合速率常数， A 对应俄歇复合速率常数。

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma n - An^3. \tag{12}$$

$$n(t) = \sqrt{\frac{\gamma/A}{(1+\gamma/n_0^2 A)e^{2\gamma t} - 1}}. \tag{13}$$

在这一特定情况下，非线性光致发光和光电流的表达式比前述情形更难求值。我们在补充信息中表明，光致发光和光电流都因俄歇复合而呈现负非线性分量。这一负贡献解释了我们在 ECPL 和 ECPC 中观察到的依赖激发通量的特征。在 ECPL 中，当复合机制从陷阱主导、具有正非线性分量的情形转变为俄歇复合主导、具有负非线性分量的情形时，预计信号会改变符号。而在 ECPC 中预计不会出现这种转变，因为导致非线性信号的两种复合过程（双分子复合和俄歇复合）都会产生负非线性分量，因此难以区分这两种情形。此外，我们注意到，ECPL 实验［图 2(a)］在最高激发通量下呈现亚纳秒动力学（即时间延迟为零附近的急剧衰减）。我们将这些快速

特征归因于早期大量载流子通过俄歇途径发生复合。

铅卤化物钙钛矿中的非线性动力学总结

总之，我们描述了光致发光和光电流中由不同光物理过程引起的非线性响应。我们强调，可以利用 ECPL 区分陷阱辅助复合和俄歇主导复合机制，因为它们对非线性响应的贡献符号相反。ECPL 信号改变符号时对应的激发密度表明主导过程发生了变化，而这一变化与陷阱数量有关，这意味着 ECPL 是表征 LHP 中陷阱密度的有效技术。另一方面，在 ECPC 中，双分子复合和俄歇复合产生的非线性信号符号相同（均为负）；单分子复合本身不会产生非线性信号。因此，ECPC 提供的陷阱密度信息不如 ECPL 丰富，因为各类特征信号相互卷积，难以分离。Zhou 最近的工作等人[15,17] 探讨了采用类似实验装置表征载流子扩散的方案；但本研究未进一步展开这一思路，因为这需要覆盖较长的时间尺度（数十纳秒），超出了我们的实验能力。

有机半导体中的非线性动力学

在有机半导体中，主要的光激发态是中性激子。激子解离后会产生电荷载流子，这一过程在本征半导体中可通过多种机理发生。其中一种机理是在电荷分离之前形成中间电荷转移态，[25] 但这一过程的确切机理尚不明确，显然也并非易事。激子解离的另一种机理是通过将激子激发到更高能量的激发态来克服激子结合能，S_n^*。这可以通过相干两步光激发途径实现，即利用

飞秒脉冲激发，先从 S_0 激发至 S_1 ，随后从S_1 激发至 S_n^*。这一过程会产生高能态，该态容易弛豫为带电激发态（极化子）和三重态激子。[4,26,27] 或者，也可以通过激子间的能量转移到达 S_n^* 态，这一过程称为激子-激子湮灭，[4, 26–28]这正是本文提出的机理，详情见下文。

本文所述激发关联光谱采用的两种检测方法，分别对有机半导体中光学激发产生的不同激发态物种敏感。在铅卤钙钛矿中，载流子既是发光物种，也是光电导检测到的物种；而在本文研究的纯 ITIC-4F 器件中，激子和电荷可以分别观测到。激子对应于检测到的发光物种（补充材料中的图 S1(b)），而由后续激子解离产生的电荷则形成检测到的光电导。随后，电致发光相关光致发光实验可深入揭示导致激子复合的过程，而 ECPC 则提供电荷载流子生成相关过程的信息。在本研究中，我们评估了纯 ITIC-4F 中发生的光物理过程。我们制备了结构为 ITO/ZnO/ITIC-4F/MoO_3/Ag 的单组分器件，并测量了 ECPL 和 ECPC。ITIC-4F 的吸收光谱和光致发光发射光谱见补充材料中的图 S1(b)。有关器件制备的更多细节见补充材料。用于这些激发关联光谱实验的泵浦脉冲能量为 1.823 eV。

非线性光致发光

考虑方程 14 中的简单模型，其中单分子速率 γ 涵盖所有单分子过程，包括辐射弛豫途径和非辐射弛豫途径，而 β是双分子激子湮灭速率。该模型在数学上等价于前文针对 LHPs 讨论的方程 9。如上所示，方程 14 可以解析求解，并得到方程 15 所示的非线性光致发光表达式。我们定义

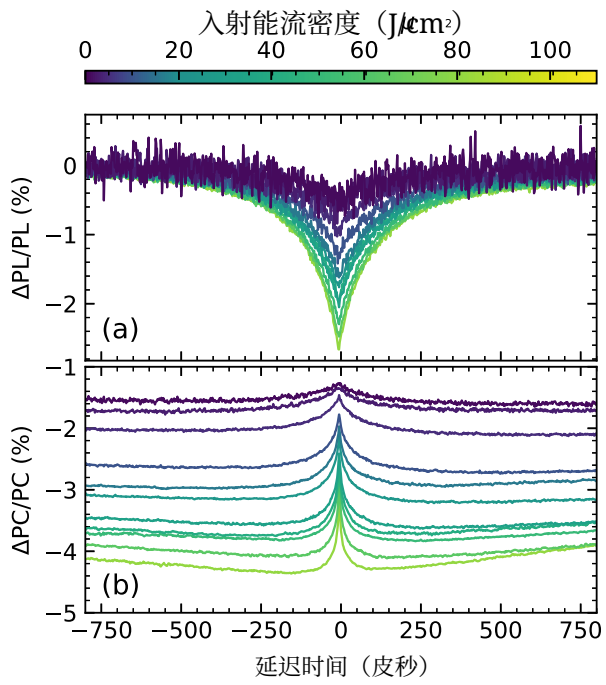

图 3：对 ITIC-4F 器件进行的激发关联光谱测量。(a) 检测光致发光，(b) 检测光电流，测量非线性光生载流子动力学。泵浦波长为 680 nm，通量范围由伪彩色坐标轴表示。

$\alpha = n_0\beta/\gamma$ 等价地。

$$\frac{dn_{exc}}{dt} = -\gamma\, n_{exc} - \beta\, n_{exc}^2. \tag{14}$$

$$I_{NPL} \approx \ln\left(1 - \frac{\alpha^2 \exp(-\gamma\tau)}{(1+\alpha)^2}\right). \tag{15}$$

图 3(a) 显示了能量密度在 1 到100 μJ cm^{-2}之间的一系列实验 ECPL 响应。可以观察到，非线性响应的幅度随注量增加而增大，这符合预期，因为随着激子密度增加，激子-激子湮灭的影响会更加显著。通过将测得的曲线拟合至方程 15，我们得到了单分子复合速率，数值为 $(6.3 \pm 0.5) \times 10^9$s^{-1}。我们采用 Riley 等 人在参考文献 3 中讨论的实验装置提取双分子速率，得到的数值为 $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-9}$cm^{3}s^{-1}，与此前文献报道的结果相近。[3]分析和拟合数据汇总见补充材料。在参考文献 3 的实验配置中，材料由单脉冲激发，其振幅由机械斩波器调

制。通过分析光致发光强度的注量依赖性，得到了双分子激子-激子速率。

在本节中，通过使用包含单分子复合和激子-激子复合的简单模型，我们表明，ECPL 通过有机半导体材料中产生的非线性光致发光，追踪激子布居随时间的演化。此前已有研究分析了涉及共存激子种类的更复杂情形。[11,13] 在这些情形下，额外的激子动力学会影响光谱积分响应，即我们在本研究中测量的响应。要将非线性动力学与发射能量相近的不同发光物种区分开来，就必须对信号进行光谱分辨。

非线性光电流

为了解释有机半导体中的光电流响应，我们将重点讨论一个由方程 16 描述的电荷载流子布居动力学简单模型。在该模型中，光生载流子通过函数 $G(t)$ 产生，该函数取决于产生电荷的光物理过程。我们承认，纯有机半导体中光生载流子的产生及其动力学的完整描述是一个复杂问题，需要多种技术才能构建可靠的物理图景。不过，本研究着重探讨 ECS 能为这一领域带来的贡献，因此我们提出了对这类材料中光物理情形的假设。

在我们的简化模型中，我们假设电子和空穴载流子的动力学相当，这很可能是因为该系统未掺杂。此外，γ_D 是载流子的单分子衰减速率，γ_B 是非孪生复合速率。请注意，方程 16 与方程 9 和 14 类似。据此可以推断，由于载流子发生了非孪生复合，非线性光电流（ECPC）将为负值，且时间曲线将遵循载流子的时间演变。然而，在这种情况下，我们需要考虑一个随时间变化的产生项。我们

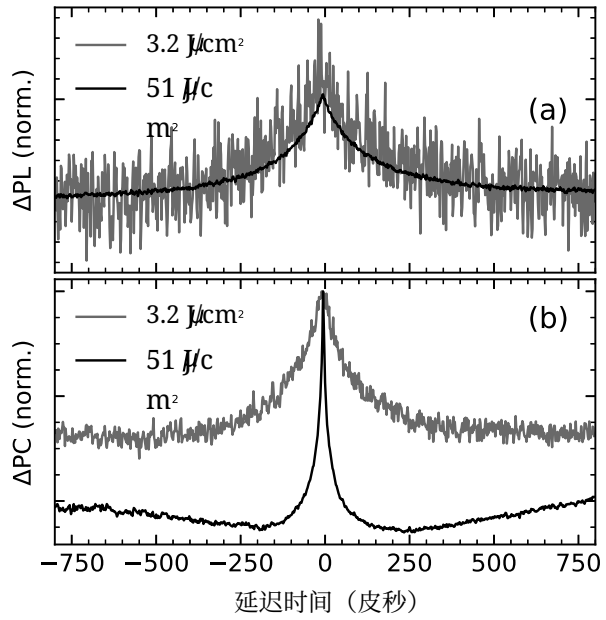

图 4：归一化非线性响应。(a) 光致发光检测信号和 (b) 光电流检测信号。

不能假设它是狄拉克 δ 函数。这使得求得解析解颇具挑战。

$$\frac{dn_{e/h}}{dt} = G(t) - \gamma_D\, n_{e/h} - \gamma_B\, n_{e/h}^2. \tag{16}$$

在图 3(b) 和图 4(b) 所示的 ECPC 响应中，我们观察到一个“上升”特征。我们将这一特征解释为电荷载流子的产生时间。请注意，随着入射能流密度增加，产生速率也随之增加。基于这一实验观察，我们将在下文讨论可能的产生机制。

考虑通过两步激发产生电荷载流子的情况，已有研究提出若干聚合物材料可能存在这种机制。[4,26,27,29] 在这种情况下，由于光生载流子是直接由泵浦光激发产生的，产生函数为 $G(t) \propto \delta(t)$。我们可以排除这是主导机制，因为我们预期它在 ECPC 中的表现应为两个脉冲在时间上重合时，绝对信号达到最大值。然而，实验中我们观察到的是最小值。与本文所述实验类似的一项实验探测了两步激发途径，并观察到其响应遵循激子衰减动力学。[29] 在高

能量密度下，他们观察到一种“上升”时间，并将其解释为热振动态 S_1^* 向 S_1 快速弛豫，随后又发生从 S_1 到 S_n的激发。我们观察到的上升时间过长，不可能对应任何通常处于亚皮秒时间尺度的弛豫时间。[29]

其他可能的机制包括双分子激子-激子湮灭后的电荷生成[26]，以及近期提出的单分子激子解离。[30] 这两种情况下，产生速率都取决于激子布居。在双分子激子-激子湮灭过程中，生成函数与激子布居的平方成正比，$G(t) \propto n(t)^2$。而对于单分子激子解离，产生速率与激子布居成正比，$G(t) \propto n(t)$。请注意图 3(b)（图 4(b) 进一步展示了这一点）中非线性响应的“上升”取决于激发密度。由于激子布居演化 $n(t)$取决于激发密度，这两种机制都呈现出相同的趋势：注量越大，过程越快。然而，如图 4 所示，我们在实验中观察到，光电流检测方案中的效应比光致发光方案中更为显著，因此我们推测，主要的生成机制是激子布居的双分子湮灭。

此外，ECPC 中观测到的电荷寿命（图 3(b)）明显长于激子寿命（图 3(a)）。由于该寿命超出了仪器的时间窗口，我们无法对其进行定量分析。随着注量增加，我们观察到电荷衰减变得更加显著，这表明载流子的双分子复合变得更加重要，正如上述简单模型所预期的那样。最后，我们承认，非线性光电流还有其他成因，本研究未对此进行讨论，例如外部串联电阻导致的电流限制。[31] 我们通过在较低注量范围内进行测量，尽量减小了这些影响。

有机半导体非线性动力学概述

我们展示了如何利用 ECPL 提取单分子和双分子衰减速率常数等光物理参数。在 ECPC 实验中，我们将零时间延迟附近的“上升”特征解释为电荷载流子的时间依赖性生成过程；随着注量增加，这一过程会加快。我们认为，电荷载流子是通过双分子湮灭途径生成的。由于生成时间的注量依赖性可能源于二阶电荷生成过程，$G(t) \propto n^2$。不过，也可能涉及其他机制；鉴于观测到的光致发光非线性很强，我们预计双分子激子-激子湮灭是电荷生成的主要途径。为进一步阐明完整的光物理图景，需要开展系统性实验，并建议在未来采用互补技术（例如瞬态吸收和时间分辨光致发光光谱）进行研究。

讨论

在本研究中，我们介绍了两种情形，在这两种情形下，非线性光致发光和光电流检测方案提供了不同且互补的信息。对于铅卤钙钛矿，相同的激发态物种对非线性光致发光和光电流都有贡献。因此，通过 ECPL 和 ECPC，我们追踪同一物种的布居；然而，该物种在每种物理可观测量中都会产生不同的非线性响应。这使我们能够根据检测方案，有选择地研究激发态物种经历的光物理过程。例如，我们发现，ECPL 会显示由陷阱辅助复合引起的响应，而 ECPC 本身不受陷阱影响。相反，ECPC 的大小由双分子复合决定，而 ECPL 对这一过程并不敏感。正如上文所述，Zhou 等人[17] 利用这一点，通过光电流检测表征了层状钙钛矿中的载流子扩散。

对于有机半导体，我们分别通过光致发光和光电流这两种检测方案，仅探测发生

辐射复合的激子，或解离并产生电荷载流子的激子。从这个意义上说，本文的工作扩展了现有的超快光致发光和光电流技术工具箱，[32,33]并新增了一项功能：响应幅度可用于描述导致非线性的速率。在这种材料中，ECPL 和 ECPC 均表现出负的非线性响应，分别与激子-激子双分子湮灭速率和电荷载流子双分子复合直接相关。随着激子情形变得复杂，非线性信号的幅度能够揭示超快尺度上发生的非线性过程，而这些过程在稳态测量中难以观测，或在时间分辨技术中显得错综复杂。

如引言中所述，近期报道介绍了一种电荷调制光谱（ECS）探针的变体，该方法利用可调谐的窄带激发波长来表征层状钙钛矿量子阱结构。[15–17] 我们注意到，在相关解释中，非线性响应的非相干贡献与相干贡献之间的区别并不明确。测得的光谱被解释为二维激发光谱，但我们指出，激发脉冲波包中并无明确定义的相位分辨，因此，与本文所述工作一样，这些测量完全是非相干的。这种非相干响应源于物理可观测量对激发强度的依赖，而该依赖由布居演化（例如陷阱复合和激子-激子复合）引起；它并非相干多维光谱学中的相干非线性响应。[34–38] 我们还指出，采用相位调制的这些二维测量，也可能包含由相位解调检测方案拾取的非线性布居动力学所导致的非相干贡献。[39–41] 因此，我们强调本文所述技术与二维相干激发之间的区别。早期类似ECS的实验曾使用费曼图进行解释。[15,16] 我们强调，这种做法并不严谨，因为费曼图表示态之间的光学跃迁及其相干关联，却未纳入各态布居之间的相互作用。近期文献已通过将复合动力学视为测得非线性的唯一来源，弥补了这一不严谨之处

。由于来源不同，它们提供的信息也各不相同。二维相干激发实验可提供有关退相干速率及激发态之间相干关联的信息，而ECS实验则专门提供有关布居混合的信息。在本工作中，我们进一步探讨与布居混合相关的信号产生机制。结合此前的实例；[7,8,10–14,18,19] 我们的工作为现代半导体领域增添了一种用于表征非线性光物理过程的新工具。

结论

我们观察并阐明了铅卤钙钛矿和有机半导体器件中光致发光与光电流的主要非线性特征。对于 LHP，ECPL 的非线性分量源于陷阱辅助复合和俄歇复合，两者表现相反，分别呈次线性和超线性。ECPL 的注量依赖性提供了有关缺陷密度、超快动力学和俄歇复合的丰富信息。与此同时，ECPC 中的非线性特征源于双分子复合和俄歇复合，这两者均为超线性过程。在 ECPC 中，这些非线性贡献相互卷积，难以区分。对于有机半导体，我们阐述了 ECPL 是一种测定激子湮灭速率的灵敏技术。另一方面，ECPC 是研究光激发过程中电荷生成的有价值工具。实验数据表明，ECPC 可以追踪自由电荷的布居动力学，包括其生成动力学。此外，根据 ECPC 中观察到的上升时间，我们推测双分子湮灭是电荷载流子生成的一条重要途径。

我们预计，激发关联光谱将产生重要影响，尤其是在有机电子学领域，它有望进一步揭示激发态的物理本质以及

导致电荷载流子产生的机制。除了研究单组分材料，激发关联光谱也将有助于研究具有复杂的、依赖光 fluence 的光物理过程的混合体系。例如，在近期有关钙钛矿敏化的 TTA-UC 的研究中，光致发光强度对激发强度的依赖性显示出具有不同非线性的多个过程相互作用[1]；激发关联光谱有望更清晰地解析这些过程及其时间分辨动力学。

附录

激发关联光谱

在我们的实验实现中，超快激光系统以 100 kHz 的重复频率产生 1030 nm、 ∼220 fs 脉冲（PHAROS Model PH1-20-0200-02-10，Light Conversion）。部分激光束被导入商用光学参量放大器（ORPHEUS，Light Conversion）。随后，脉冲列由分束立方体按 50/50 分束，其中一束被引导至电动线性位移台（LTS300，Thorlabs），从而能够控制两个脉冲之间的延迟。每个脉冲分别由频率为 373 Hz 和 199 Hz 的光学斩波器调制，之后用焦距为 100 mm 的透镜将脉冲聚焦到样品上。通过解调基频以及调制频率之和，可同时获得总积分响应和非线性分量。光致发光检测（ECPL）：发射的光致发光经长通滤光片滤除泵浦光后，再聚焦到连接至锁相放大器（HF2LI，Zurich Instruments）的光电接收器（New Focus 2031 PR）中。光电流检测（ECPC）：器件连接至 Zurich Instruments HF2TA 电流放大器，该放大器用于将样品器件的电流输出转换为电压，并向器件提供外加偏压。电流放大器连接至锁相放大器（HF2LI，Zurich Instruments）。此处所示的光电流测量是在无

外加偏压的条件下采集的。

从锁相放大器恢复信号

此外，在本附录中，我们将详细介绍利用双调制锁相检测测量非线性分量的实验细节。旨在提供两个通过双重解调恢复非线性光物理过程的示例，并强调实验细节的复杂性。对于陷阱辅助复合的情况，我们遵循参考文献 9。我们定义产生速率，使其考虑重复频率，并将 $S(t,\omega)$ 设为方波，以模拟光学斩波器。

$$G(t,\omega) = gS(t,\omega)\sum_{n}^{\infty}\delta(t - nt_{rep}) \tag{17}$$

请记住，在 0 和 1 之间交替的方波函数表示为：

$$S(t,\omega) = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\sin((2n+1)\omega t + \theta)}{(2n+1)}. \tag{18}$$

考虑以下情况：用于对信号进行解调的参考信号对应于正弦函数或方波。此外，我们将忽略相位，因为相位可以通过实验轻松设定。

陷阱辅助复合

我们令 $\gamma = \gamma_r N_r = \gamma_t n_t$ 和两个脉冲具有相同的强度。然后，使用这些方程，我们对 $\int_0^{t_{rep}} Bn(t)p(t)dt$ 进行积分，它对应于探测器的响应。由于 t_{rep} 远长于载流子寿命，因此我们改为从零积分到无穷大，并得到强度：

$$I(t,\omega_1,\omega_2) \propto \frac{S(t,\omega_1)+S(t,\omega_2)}{2} + S(t,\omega_1)S(t,\omega_2)e^{-\gamma\tau}. \tag{19}$$

所有常数都与探测器的响应合并在一起。

我们通过将信号乘以以下因子，来模拟锁相放大器的解调：

$$S_{ref}(t,\omega) = A\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\sin((2n+1)\omega t)}{(2n+1)}. \tag{20}$$

。然后，我们在较长时间内取平均，使振荡分量消失。于是，每个调制频率对应的强度恢复为：

$$\langle I_{mod}(\omega_1)\rangle_{LI} \propto \frac{A}{2\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\left(1+e^{-\gamma\tau}\right). \tag{21}$$

$$\langle I_{mod}(\omega_1)\rangle_{LI} = \langle I_{mod}(\omega_2)\rangle_{LI} \propto \frac{A\pi}{16}\left(1+e^{-\gamma\tau}\right). \tag{22}$$

请注意，混合项的一部分会在单次调制中恢复，因为 $\langle S(t,\ \omega)\rangle$ =1/2。现在，我们将混合项展开为：

$$S(t,\omega_1)S(t,\omega_2) = \frac{1}{4} + \frac{1}{\pi}\sum_{i=0}^{2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\sin((2n+1)\omega_i t)}{(2n+1)} + \frac{4}{\pi^2}\sum_{n,m=0}^{\infty}\frac{\sin((2n+1)\omega_1 t)}{(2n+1)}\frac{\sin((2m+1)\omega_2 t)}{(2m+1)}. \tag{23}$$

在和频 $\omega_1+\omega_2$ 处解调并经过长时间平均后，只有最后一个求和中的项会保留下来，其中 n 和 m 相同。于是：

$$\langle S(t,\omega_1)S(t,\omega_2)S_{ref}(t,\omega_1+\omega_2)\rangle = \frac{A}{2\pi^3}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^3} = A\epsilon. \tag{24}$$

请注意，去 使用正弦函数进行调制只能恢复傅里叶级数中的 $n=0$ 系数 e

傅里叶级数。

$$\langle I_{mod}(\omega_1+\omega_2)\rangle_{LI} \propto A\epsilon e^{-\gamma\tau}. \tag{25}$$

双分子湮灭

为简便起见，我们将脉冲之间的延迟设为零。根据上面的方程，检测到的总光致发光为：

$$I_{Total\,PL} \propto \int_0^\infty n(t)dt \propto \ln\left[1+n_i\frac{\gamma_A}{\gamma_{eff}}\right]. \tag{26}$$

我们定义 $n_i = g(S(t,\ \omega_1) + S(t,\ \omega_2))$。然后，我们进行二阶泰勒展开，并且 $\alpha = g\gamma_A/\gamma_{eff}$。

$$\approx \alpha(S(t,\omega_1)+S(t,\omega_2)) - \frac{\alpha^2}{2}(S(t,\omega_1)+S(t,\omega_2))^2. \tag{27}$$

请记住，方波是一个幂等函数。

$$= \alpha(S(t,\omega_1)+S(t,\omega_2))\left(1-\frac{\alpha}{2}\right) - \alpha^2 S(t,\omega_1)S(t,\omega_2). \tag{28}$$

然后，经过方波函数解调后，我们得到：

$$\langle I_{mod}(\omega_1)\rangle_{LI} = \langle I_{mod}(\omega_2)\rangle_{LI} \propto \frac{A\pi}{8}\alpha\left(1-\alpha\right). \tag{29}$$

$$\langle I_{mod}(\omega_1+\omega_2)\rangle_{LI} \propto -A\epsilon\alpha^2. \tag{30}$$

致谢

作者感谢 Prof. Ajay Ram Srimath Kandada 就 ECPL 和 ECPC 实验技术及数据分析进行了富有成效的讨论，并感谢 Victoria Quiros-Cordero 进行了细致的校对。ERG、YS、DSG 和

CSA 获得了美国能源部能源效率与可再生能源办公室（EERE）太阳能技术办公室 24 项目（编号 DE-EE0008747）的支持。有机半导体样品由 KY 制备，该工作得到瑞士国家科学基金会（200020 184819）的支持。ERG、KY、YZ、NB 和 CSA 对样品进行光学表征和分析并撰写相应论文部分的工作，得到国家科学基金会（DMR-1904293）的支持。此外，KY 感谢瑞士科学院和 Universit¨at 伯尔尼提供额外的差旅资助。本研究的部分工作使用了华盛顿大学分子工程材料中心（MEM-C）的共享设施。该中心是由美国国家科学基金会支持的材料研究科学与工程中心（DMR-1719797）。

补充信息

有关所用装置、太阳能电池和二极管的详情，请参阅补充信息。此外，其中还包含 ECPL 和 ECPC 模型以及曲线拟合参数的详情。

参考文献

(1) VanOrman, Z. A.; Drozdick, H. K.; Wieghold, S.; Nienhaus, L. 块体卤化物钙钛矿作为三重态敏化剂：光子上转换的进展与前景。*J. Mater. Chem.C* **2021**, *9*, 2685–2694.

(2) Herz, L. M.; Silva, C.; Grimsdale, A. C.; M¨ullen, K.; Phillips, R. T. 共轭聚合物客体-主体体系中的时间依赖能量转移速率。《物理评论*B*》 **2004**, *70*, 165207.

(3) Riley, D. B.; Sandberg, O. J.; Li, W.; Meredith, P.; Armin, A. 有机半导体中激子扩散长度的准稳态测量。《物理评论应用》2022, 17, 024076。

(4) Silva, C.; Dhoot, A. S.; Russell, D. M.; Stevens, M. A.; Arias, A. C.; MacKenzie, J. D.; Greenham, N. C.; Friend, R. H.; Setayesh, S.; M¨ullen, K. 聚合物半导体中通过两步光激发实现高效激子解离。《物理评论B》2001年, 64, 125211。

(5) Daniel, C.; Westenhoff, S.; Makereel, F.; Friend, R. H.; Beljonne, D.; Herz, L. M.; Silva, C. 超分子半导体结构中激子双分子湮灭动力学的蒙特卡罗模拟。《物理化学杂志 *C*》**2007年**, *111*, 19111–19119。

(6) Firdaus, Y. 等。分子型非富勒烯受体中的长程激子扩散。《自然·通讯》**2020年**, *11*, 5220。

(7) von der Linde, D.; Kuhl, J.; Rosengart, H. 皮秒相关效应 i 砷化镓中的快发光。《发光杂志》**1981年**, *24*, 675–678。

(8) Rosen, D.; Doukas, A. G.; Budansky, Y.; Katz, A.; Alfano, R. R. 通过布居混合研究光激发的p型砷化镓的时间分辨发光。《应用物理快报》**1981年**, *39*, 935–937。

(9) Johnson, M. B.; McGill, T. C.; Hunter, A. T. 使用皮秒激发关联光谱进行皮秒时间分辨光致发光研究。《应用物理学杂志》**1988年**, *63*, 2077–2082。

(10) Chilla, J. L. A.; Buccafusca, O.; Rocca, J. J. 皮秒激发关联测量所获光致发光信号的来源。《物理评论*B*》**1993年**, *48*, 14347–14355。

(11) Pau, S.; Kuhl, J.; Khan, M. A.; Sun, C. J. 飞秒激发关联技术在研究六方氮化镓发射动力学中的应用。《物理评论*B*》**1998年**, *58*, 12916–12919.

(12) Hirori, H.; Matsuda, K.; Miyauchi, Y.; Maruyama, S.; Kanemitsu, Y. 飞秒激发关联光谱揭示的单壁碳纳米管激子局域化。《物理评论快报》**2006**, *97*, 257401.

(13) Miyauchi, Y.; Matsuda, K.; Kanemitsu, Y. 光谱研究单壁碳纳米管基于非辐射多激秒激合过程的分析。《物理评论B》《物理评论*B*》**2009**, *80*, 235433。

(14) Srimath Kandada, A. R.; Neutzner, S.; D'Innocenzo, V.; Tassone, F.; Gandini, M.; Akkerman, Q. A.; Prato, M.; Manna, L.; Petrozza, A.; Lanzani, G. 铅卤化物钙钛矿中的非线性载流子相互作用及缺陷的作用。《美国化学会志》**2016年**, *138*,13604–13611.

(15) Zhou, N.; Hu, J.; Ouyang, Z.; Williams, O. F.; Yan, L.; You, W.; Moran, A. M. 层状二维钙钛矿量子阱的非线性光电流光谱。《物理化学快报》 **2019年**, *10*,7362–7367, PMID: 31711289.

(16) Ouyang, Z.; Zhou, N.; Hu, J.; Williams, O. F.; Yan, L.; You, W.; Moran, A. M. 层状钙钛矿量子阱的非线性荧光光谱。*J. Chem.Phys* **2020年**, *153*,134202.

(17) Zhou, N.; Ouyang, Z.; Yan, L.; McNamee, M. G.; You, W.; Moran, A. M. 层状钙钛矿中量子阱特异性载流子迁移率的阐明。《物理化学快报》**2021**, *12*, 1116–1123.

(18) Perini, C. A. R.; Rojas-Gatjens, E.; Ravello, M.; Castro-Mendez, A.-F.; Hidalgo, J.; An, Y.; Kim, S.; Lai, B.; Li, R.; Silva-Acu˜na, C.; Correa-Baena, J.-P. Ruddlesden–Popper结构的界面重构影响铅卤钙钛矿太阳能电池的稳定性。《先进材料》**2022**, *34*, 2204726.

(19) Shi, Y.; Rojas-Gatjens, E.; Wang, J.; Pothoof, J.; Giridharagopal, R.; Ho, K.; Jiang, F.; Taddei, M.; Yang, Z.; Sanehira, E. M.; Irwin, M. D.; Silva-Acu˜na, C.; Ginger, D. S.

(3-Am太阳能电池性能通过降低表面复合速度得以提升。ACS能源快报 2022, 7, 4081–4088。

(20) Stranks, S. D.; Burlakov, V. M.; Leijtens, T.; Ball, J. M.; Goriely, A.; Snaith, H. J. 有机-无机钙钛矿中的复合动力学：激子、自由电荷和带隙内态。《物理评论：应用》 **2014**, *2*, 034007。

(21) deQuilettes, D. W.; Frohna, K.; Emin, D.; Kirchartz, T.; Bulovic, V.; Ginger, D. S.; Stranks, S. D. 卤化物钙钛矿中的载流子复合。《化学评论》**2019**,*119*, 11007–11019.

(22) Kiligaridis, A.; Frantsuzov, P. A.; Yangui, A.; Seth, S.; Li, J.; An, Q.; Vaynzof, Y.; Scheblykin, I. G. 肖克利-里德-霍尔模型和ABC模型是否适用于铅卤化物钙钛矿？《自然·通讯》**2021**, *12*,3329.

(23) Ziffer, M. E.; Mohammed, J. C.; Ginger, D. S. 通过电吸收光谱测量钙钛矿CH3NH3PbI3的激子结合能、电子-空穴约化有效质量和带隙。《*ACS*光子学》**2016**, *3*, 1060–1068.

(24) Borgwardt, M.; Sippel, P.; Eichberger, R.; Semtsiv, M. P.; Masselink, W. T.; Schwarzburg, K. 存在肖克利-里德-霍尔复合时的激发关联光致发光。《应用物理学杂志》**2015**, *117*, 215702。

(25) Paquin, F.; Latini, G.; Sakowicz, M.; Karsenti, P.-L.; Wang, L.; Beljonne, D.; Stin- gelin, N.; Silva, C. 光激发引发半结晶聚合物半导体中的电荷分离：其机制是内禀的还是外禀的？《物理评论快报》**2011**, *106*, 197401。

(26) Stevens, M. A.; Silva, C.; Russell, D. M.; Friend, R. H. 聚合物半导体聚(9,9-二辛基芴)和聚(9,9-二辛基芴-共-苯并噻二唑)中的激子解离机制。《物理评论*B*》**2001年**, *63*, 165213。

(27) Silva, C.; Russell, D. M.; Dhoot, A. S.; Herz, L. M.; Daniel, C.; Greenham, N. C.; Arias, A. C.; Setayesh, S.; M¨ullen, K.; Friend, R. H. 阶梯式聚合物半导体中的激子和极化子动力学：链间有序性的影响。《物理学杂志：凝聚态》**2002**，*14*，9803。

(28) K¨ohler,A.; B¨assler, H. 有机半导体中的电子过程：导论；约翰·威立父子出版公司，2015年。

(29) Gambetta, A.; Virgili, T.; Lanzani, G. 聚芴光电二极管中的超快激发交叉相关光电导。《应用物理快报》**2005**，*86*，253509。

(30) Price, M. B. 等。单组分高光伏效率有机半导体中的自由电荷光生。《自然·通讯》**2022**，*13*，2827。

(31) Zeiske, S.; Li, W.; Meredith, P.; Armin, A.; Sandberg, O. J. 有机光伏器件中光电流的光强依赖性。《细胞报告·物理科学》**2022**，*3*，101096。

(32) Bakulin, A. A.; Silva, C.; Vella, E. 光电流检测超快光谱学：观察激子光电子系统的运行。《物理化学快报》**2016**，*7*，250–258。

(33) Bakulin, A. A.; Rao, A.; Pavelyev, V. G.; van Loosdrecht, P. H. M.; Pshenichnikov, M. S.; Niedzialek, D.; Cornil, J.; Beljonne, D.; Friend, R. H. 驱动能量和离域态在有机半导体电荷分离中的作用。科学 **2012**，*335*，1340–1344。

(34) Tekavec, P. F.; Lott, G. A.; Marcus, A. H. 通过声光相位调制进行荧光检测的二维电子相干光谱。*J. Chem. Phys* **2007年**,*127*, 214307.

(35) Nardin, G.; Autry, T. M.; Silverman, K. L.; Cundiff, S. T. 半导体纳米结构的多维相干光电流光谱。*Opt. Express* **2013**, *21*, 28617–28627.

(36) Vella, E.; Li, H.; Gr´egoire, P.; Tuladhar, S. M.; Vezie, M. S.; Few, S.; Baz´an, C. M.; Nelson, J.; Silva-Acu˜na, C.; Bittner, E. R. 超快退相干动力学决定聚合物太阳能电池中的光生载流子产生效率。*Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1–12.

(37) Gr´egoire, P.; Vella, E.; Dyson, M.; Baz´an, C. M.; Leonelli, R.; Stingelin, N.; Stavri- nou, P. N.; Bittner, E. R.; Silva, C. 在半结晶聚合物半导体中，激子耦合主导均匀光致发光激发线宽。*Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 180201.

(38) Guti´errez-Meza, E.; Malatesta, R.; Li, H.; Bargigia, I.; Srimath Kandada, A. R.; Valverde-Ch´avez, D. A.; Kim, S.-M.; Li, H.; Stingelin, N.; Tretiak, S.; Bittner, E. R.; Silva-Acu˜na, C. 混合 HJ 光物理聚集体中的弗伦克尔双激子。*Sci. Adv.***2021**, *7*, eabi5197.

(39) Gr´egoire, P.; Srimath Kandada, A. R.; Vella, E.; Tao, C.; Leonelli, R.; Silva, C. 相位调制二维相干激发光谱中的非相干布居混合贡献。*J. Chem. Phys* **2017**, *147*, 114201.

(40) Kalaee, A. A. S.; Damtie, F.; Karki, K. J. 动作检测二维光谱中真实非线性与线性信号非相干混合的区分。*J. Phys. Chem.A* **2019**, *123*, 4119–4124.

(41) Barg igia, I.; Gut- ierrez-Meza, E.; Valverde-Ch´avez, D. A.; Malatesta, R.; Bargigia, I.; Srimath Kan- idada, A. R.; Silva, C. 识别半导体相干二维光电流激发光谱中的非相干混合效应。《化学物理学杂志》**2022**，*157*，204202。

(42) McNamee, M. G.; Ouyang, Z.; Yan, L.; Gan, Z.; Zhou, N.; Williams, O. F.; You, W.; Moran, A. M. 利用复合诱导作用光谱揭示钙钛矿材料和器件中的输运机制。《物理化学杂志 *C*》**2023**, *127*, 2782–2791。

补充信息：通过激发关联光谱解析半导体中的非线性动力学：光致发光与光电流检测的独特特征

EstebanRojas-Gatjens[1],Kaila Yallum[2],YangweiShi[3,4],YulongZheng[1],Tyler Bills[1], CarloAndrea RiccardoPerini[5],Juan-Pablo Correa-Baena[5],David Ginger[3], NatalieBanerji[2],Carlos Silva-Acu˜na‡[1,5,6]

[1] 佐治亚理工学院化学与生物化学学院，美国佐治亚州亚特兰大市 *Atlantic Drive 901*号，邮编*30332*。[2] 伯尔尼大学化学、生物化学与药学系，瑞士伯尔尼 *Freiestrasse 3*号，邮编 *CH-3012*[3] 华盛顿大学化学系，美国华盛顿州西雅图市，邮编 *WA 98195*。[4] 华盛顿大学分子工程与科学研究所，美国华盛顿州西雅图市，邮编 *WA98195*。[5] 佐治亚理工学院材料科学与工程学院，美国佐治亚州亚特兰大市 *North Avenue*，邮编 *GA 30332*。电子邮箱：*carlos.silva@gatech.edu*[6] 佐治亚理工学院物理学院，美国佐治亚州亚特兰大市 *State Street 837*号，邮编*30332*。

‡目前作为荣誉教授访问墨西哥国立理工学院高级研究中心（*CINVESTAV*）应用物理系，地址：墨西哥尤卡坦州梅里达市，邮编*97310*。

目录

1 实验细节： S21.0.1 ECPC讨论。钙钛矿太阳能电池案例.S2 1.1 样品细节.S2 1.1.1 钙钛矿太阳能电池器件.S2 1.1.2 有机单组分器件.S2 1.2 一些简单模型.S5 1.2.1 陷阱辅助复合：.S5 1.2.2 双分子复合：.S5 1.2.3 俄歇复合：.S5 1.3 拟合方法.S6 1.3.1 准稳态.S6 1.3.2 ECPL.S7 1.3.3 ECPC.S7

1 实验细节：

1.0.1 ECPC讨论。钙钛矿太阳能电池案例

为确保采集到 ECPC 信号，所有电流瞬态都应以快于所用锁相调制的速度完成。太阳能电池在脉冲光照下的响应时间计算如下：

$$t_R = \sqrt{t_{Drift}^2 + t_{Diffusion}^2 + t_{RC}^2} \tag{S1}$$

其中， t_{Drift} 是结耗尽区内电荷的收集时间， $t_{Diffusion}$ 是非耗尽区内载流子的收集时间，而 t_{RC} 是二极管与电路共同作用所产生的响应时间。对于面积约为 1 cm^2 的钙钛矿太阳能电池，其本征响应时间明显短于 t_{RC}。因此，测得的响应时间可近似为：

$$t_R = t_{RC} \tag{S2}$$

其中， $t_{RC} = 2.2\,RC$，R 为二极管串联电阻与放大器输入电阻之和，C 为太阳能电池结电容与杂散电容之和。在我们的系统中，R 为 $\approx 50\Omega$，即放大器的输入电阻；C 为 ≈ 100 nF，即太阳能电池结电容（假设电容为 1 nF/mm^2 面积，且面积为 1 cm^2 ）。因此， $t_{RC} \approx 10\,\mu s$ （10^5 Hz），系统响应仍比系统检测到的最高斩波器频率快几个数量级 $\Omega_1 + \Omega_2 = 572$Hz。

1.1 样品细节

1.1.1 钙钛矿太阳能电池器件

对于钙钛矿太阳能电池器件，我们制备了倒置器件，其采用组成为 FA0.83Cs0.17Pb(I0.85Br0.15)3（记作 Cs17Br15）的混合阳离子混合卤化物钙钛矿，器件结构为 ITO/MeO-2PACz/Cs17Br15/C60/BCP/Ag。对图案化 ITO 玻璃基底进行彻底清洗：依次在含 2 % Micro-90洗涤剂的水、去离子水、丙酮和异丙醇（IPA）中超声清洗 10 分钟，随后进行 5 分钟等离子体清洗。将 1 mmol/L 的 MeO-2PACz 溶液以 3000 rpm 旋涂于 ITO 基底上，持续 30 s，随后在 $100\,^{\circ}$C 下退火 10 min。将浓度为 1.2 M（按体积比 $= 4$:1 溶于 DMF:DMSO 中）的钙钛矿溶液以 4000 rpm 旋涂 60 s。在剩余 35 s 时，将氯苯（CB）反溶剂滴加于表面。钙钛矿薄膜先在 100 度下退火 30 s，再在 $150\,^{\circ}$C 下退火 10 min。旋涂钙钛矿层后，通过热蒸镀依次沉积 30 nm 的 C60、5 nm 的浴铜灵（BCP）和 100 nm 的银（Ag）。我们在氮气手套箱中、1 Sun 光照（AM 1.5G，100 mW/cm2）条件下，使用 Keithley 2400源表测量器件的电流密度-电压（J-V）曲线。使用滤光KG3硅参考太阳能电池对光源进行校准。J-V 曲线的扫描范围为 -0.1–1.2 V，步长为 0.02 V。使用金属孔径（0.0453 cm2）遮蔽太阳能电池器件，以限定有效面积。

1.1.2 有机单组分器件

有机半导体器件采用非富勒烯受体大分子 ITIC-4F 制备，器件结构为氧化铟锡/氧化锌/ITIC-4F/三氧化钼/银。厚度为 10

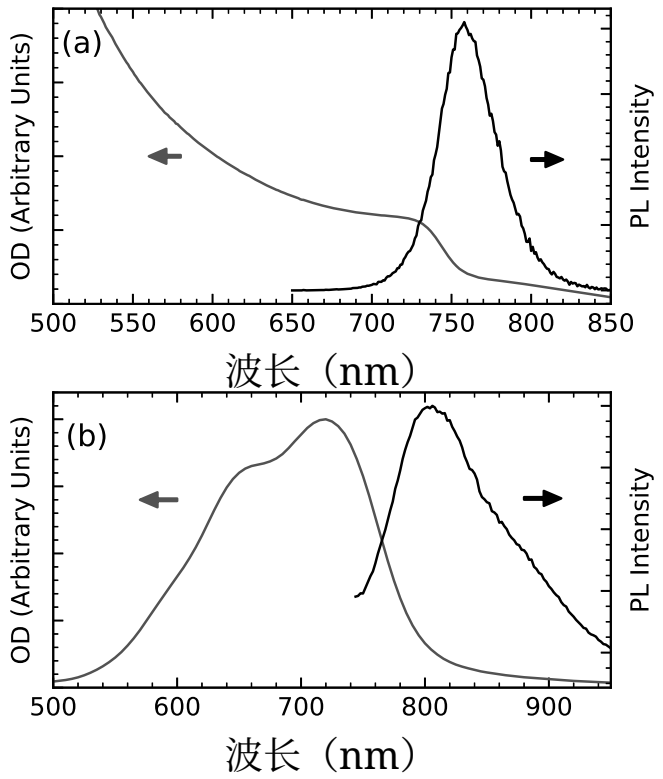

图 S1： (a) Cs17Br15 半堆叠器件（氧化铟锡/MeO- 2PACz/Cs17Br15）和 (b) I TIC-4F 样品的吸光度和光致发光。

纳米的氧化锌层由 $70\ \mu$L 浓度为 0.1 M 的氧化锌纳米颗粒在 2-甲氧基乙醇中的分散液以 3000 rpm 旋涂 45 秒制成。旋涂后，该层在 120° C 下干燥 10 分钟，然后在冷却热板上冷却至室温。活性层厚度为 85 nm，由 $60\ \mu$L 浓度为 8 mg/mL 的 ITIC-4F 氯仿溶液以 800 rpm 旋涂 55 秒制成。三氧化钼以 0.1 $\AA$/s 的速率通过蒸发沉积制备，最终厚度为 5 nm。厚度为 100 nm 的银层以 $1\ \AA$/s 的速率通过蒸发沉积制备。

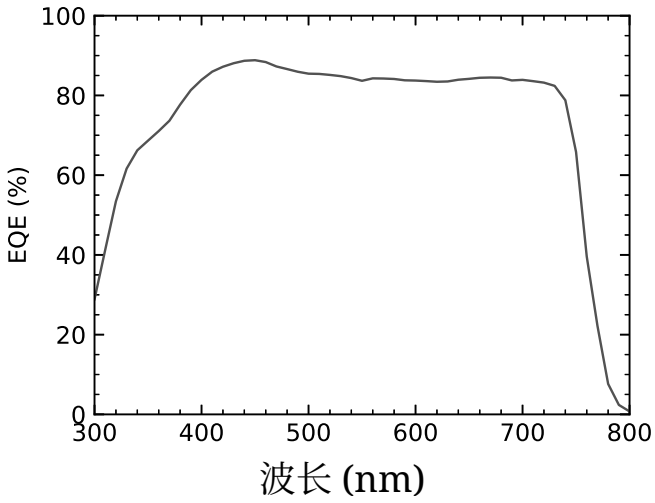

图 S2：Cs17Br15 完整器件的外量子效率 (外量子效率)。

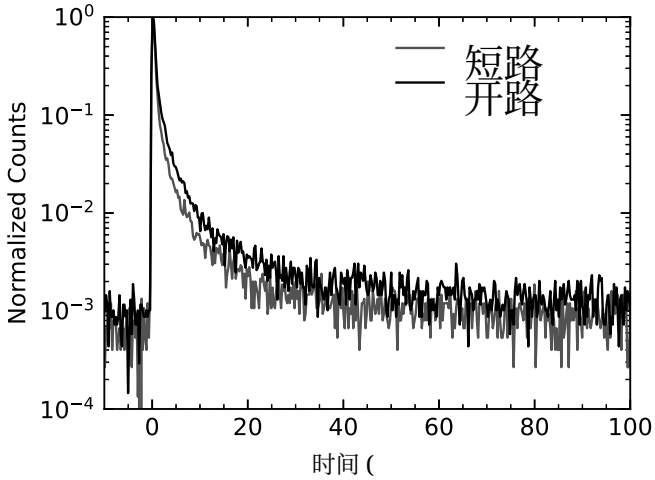

图 S3：Cs17Br15 器件在开路和短路条件下的时间分辨光致发光测量。

1.2 一些简单模型

1.2.1 陷阱辅助复合：

ECPC:

$$n(t) = n(0)\exp(-\gamma_t N_t t) \quad \text{and} \quad p(t) = p(0)\exp(-\gamma_r n_t t). \tag{S3}$$

$$PC_{total} \propto \int_0^{\tau} n_1(t) + p_1(t)dt + \int_{\tau}^{\infty} n_2(t') + p_2(t')dt'. \tag{S4}$$

$$\begin{aligned} PC_{total} \propto & \int_0^{\tau} n(0)\exp(-\gamma_t N_t t) + p(0)\exp(-\gamma_r n_t t)dt \\ & + \int_{\tau}^{\infty} (n(\tau) + n(0))\exp(-\gamma_t N_t t') + (p(\tau) + p(0))\exp(-\gamma_r n_t t')dt'. \end{aligned} \tag{S5}$$

这与.....相同

$$PC_{total} \propto 2n_0^2 + 2p_0^2 \tag{S6}$$

1.2.2 双分子复合：

如果正文中的方程 1、2 和 3 可简化为： $Bnp >> \gamma_t N_t n$

$$\frac{dn}{dt} = G(t) - Bn^2 \tag{S7}$$

$$n = \frac{n_0}{1 + Bn_0 t} \quad \text{and} \quad n^2 = \frac{n_0^2}{(1 + Bn_0 t)^2} \tag{S8}$$

$$PL_{total} \propto \int_0^{\tau} n_1^2(t)dt + \int_{\tau}^{\infty} n_2^2(t - \tau)dt \tag{S9}$$

$$= \frac{n_0}{B}(1 - n(\tau)) + \frac{n_0}{B}(1 + n(\tau)) = 2n_0 \tag{S10}$$

总光致发光对应于各个脉冲的贡献。在光电流检测的情况下，这些表达式会出现差异。

1.2.3 俄歇复合：

ECPL。考虑到 $\tau = 0$ ，仍可进行解析理解。

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma n - An^3. \tag{S11}$$

$$n(t) = \sqrt{\frac{\gamma/A}{(1 + \gamma/n_0^2 A)e^{2\gamma t} - 1}}. \tag{S12}$$

积分光致发光:

$$PL(n_0) \propto \int_0^{\infty} \frac{1}{e^2\gamma t - (1 + \gamma/n_0^2 A)^{-1}}dt \propto \left(1 + \frac{\gamma}{n_0^2 A}\right)\ln\left(\frac{\gamma + n_0^2 A}{\gamma}\right) \tag{S13}$$

非线性光致发光

$$PL_{nl} = PL(2n_0) - 2PL(n_0) \tag{S14}$$

在俄歇复合占主导的情况下 $\frac{\gamma}{n_0^2 A} \to 0$ 则：

$$PL_{nl} = \ln\left(\frac{\gamma + 4n_0^2 A}{\gamma}\right) - 2\ln\left(\frac{\gamma + n_0^2 A}{\gamma}\right) \tag{S15}$$

$$= \ln\left(\frac{\gamma^2 + 4n_0^2 A\gamma}{\gamma^2 + 2n_0^2 A\gamma + n_0^4 A^2}\right) \tag{S16}$$

根据我们之前的假设，若 $\frac{\gamma}{n_0^2 A} < 1/2$, 则前一个表达式为负。

ECPC。由于复数项显示了信号的符号，我们将情况简化为稳态情形。 $\gamma n << An^3$。那么非线性信号显然为负。

$$\frac{dn}{dt} = 0 = G - An^3 \tag{S17}$$

$$PC_{nl} = \frac{\left(2^{1/3} - 2\right) G^{1/3}}{A} \tag{S18}$$

1.3 拟合方法

1.3.1 准稳态

求解方程 14 可得：

$$n(t) = \frac{n_0\gamma/\beta}{(n_0 + \gamma/\beta)\exp(\gamma t) - n_0} \tag{S19}$$

由于我们受到单脉冲激发，因此测得的总光致发光就是对上述表达式积分，其中 R 表示光电二极管响应和样品辐射响应。

$$I_{PL} = R\int_0^\infty \frac{n_0\gamma/\beta}{(n_0 + \gamma/\beta)\exp(\gamma t) - n_0} = \frac{1}{\beta}\ln(1 + n_0\beta/\gamma) \tag{S20}$$

通过测量 I_{PL}/n_0 的注量依赖性，我们可以提取比值 β/γ，并利用先前确定的 γ 分离出 β。

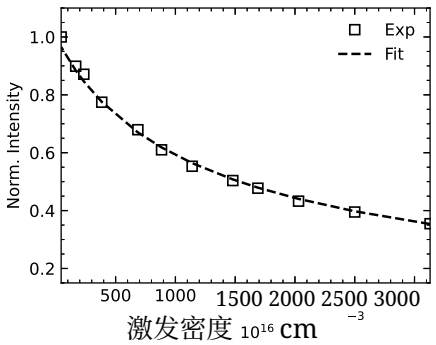

图 S4：图注

1.3.2 ECPL

使用方程 15 进行的拟合显示在图 S5 中，所需的拟合参数列于表 1。此处展示了注量为 1.0 μJ/cm^2 时的测量结果，仅作演示之用；由于信号受噪声主导，因此忽略其拟合参数。

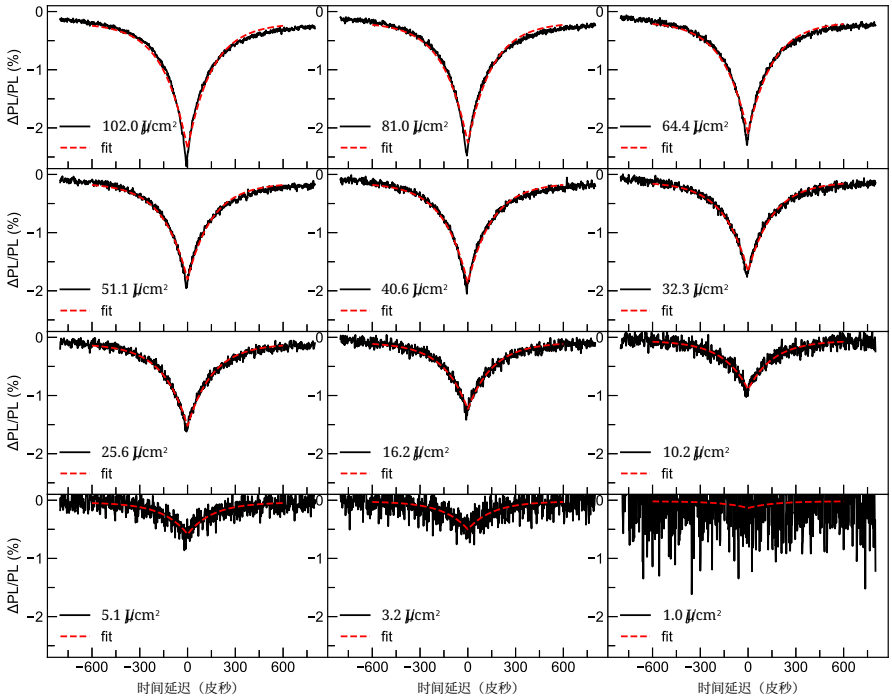

图 S5：使用正文中的公式 14 进行拟合（红色虚线）。

1.3.3 ECPC

我们仅对相应时间曲线的右侧部分进行拟合。对于能量密度最低的三组数据，我们采用单个或双个上升指数函数，这足以描述其动力学。除报告平均上升时间外，我们不赋予双指数拟合其他物理意义。随着能量密度增加，可以观察到信号衰减，此时我们加入单指数函数。一般表达式见方程 S21。

$$f(t) = A(1 - B\exp(-t/\tau_{r1}) - C\exp(-t/\tau_{r2})) + D\exp(-t/\tau_d) \tag{S21}$$

我们还注意到，在图 3.b 中，最高能量密度下的衰减非常小，因此无法可靠地估算寿命。相反，我们重点分析上升时间常数。拟合结果汇总于表 2。

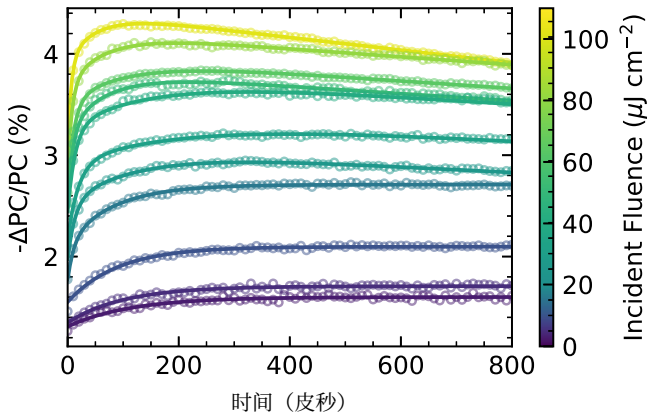

图 S6：对 ITIC-4F 在三个最低注量下的 ECPC 响应进行单上升指数拟合。

表 1：正文图 ??.a 所示 ITIC-4F 的 ECPL 中提取的光物理参数汇总。

注量（μ焦耳 厘米$^{-2}$）	α	γ_{bim} （10^{-23}厘米^3 皮秒$^{-1}$）	偏移量 (%)
3	0.0097 ± 0.0005	22 ± 3	0
5	0.0111 ± 0.0004	16 ± 1	0
10	0.0171 ± 0.0003	12 ± 1	-0.1
16	0.0235 ± 0.0002	11 ± 0.2	-0.1
25	0.0292 ± 0.0002	8.4 ± 0.1	-0.1
32	0.0318 ± 0.0002	7.3 ± 0.1	-0.1
40	0.0357 ± 0.0002	6.6 ± 0.1	-0.1
51	0.0343 ± 0.0002	5.0 ± 0.1	-0.1
64	0.0401 ± 0.0002	4.6 ± 0.1	-0.2
81	0.0434 ± 0.0002	4.0 ± 0.1	-0.2
102	0.0453 ± 0.0003	3.3 ± 0.0	-0.2

表 2：通过 ECPC 测量提取的 ITIC-4F 光物理参数汇总（正文中的图 2.b）。

注量（μJ cm^{-2}）	τ_{r1}（皮秒）	τ_{r2}（皮秒）	τ_{avg} (ps)
3	113 ± 4	-	113 ± 4
5	102 ± 4	-	102 ± 4
10	91 ± 2	-	91 ± 2
16	84 ± 2	11 ± 2	56 ± 2
25	120 ± 4	13 ± 2	66 ± 4
32	196 ± 10	18 ± 4	89 ± 10
40	138 ± 5	13 ± 1	62 ± 5
51	70 ± 4	9 ± 2	37 ± 4
64	97 ± 5	11 ± 1	40 ± 5
81	66 ± 5	8 ± 2	30 ± 5
102	11 ± 5	6 ± 2	22 ± 5

图形化目录条目

