Hans汉斯

二维有机单晶的多模态物性研究

康 健¹,田夫果²,冀梦飞¹,常思源¹,张玲珑^{1*}

¹南京航空航天大学物理学院,江苏南京 ²南京邮电大学材料科学与工程学院,江苏南京

收稿日期: 2025年4月21日; 录用日期: 2025年5月23日; 发布日期: 2025年5月30日

摘要

本研究采用微间距生长法制备了高质量二维2,6-二苯基蒽有机单晶,系统研究了其结构特征、激子动力 学与光电协同效应。表征结果显示2,6-二苯基蒽晶体具有7.542 Å和6.402 Å的晶格间距,展现出2.56 eV 的宽带隙特性和窄半高宽的发射峰。偏振分辨荧光光谱揭示出其高达2.02的二向色性比,证实了强各向 异性发光特性。变温研究表明,激子发射峰呈现39.96 meV蓝移且半高宽窄化67.50%,证实了低温下激 子 - 声子耦合减弱。通过微纳电极转移技术制备的晶体管展现出优异的开关特性和较低的关态电流,并 用低频噪声分析揭示了低漏极电流区的沟道本征噪声主导机制。本研究不仅深化了对有机晶体激子行为 的认识,为设计高性能光电子器件提供了重要的材料体系。

关键词

二维有机单晶,激子动力学,光致发光谱,温度依赖特性,晶体管

Multimodal Property Study of Two-Dimensional Organic Single Crystals

Jian Kang¹, Fuguo Tian², Mengfei Ji¹, Siyuan Chang¹, Linglong Zhang^{1*}

¹School of Physics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing Jiangsu ²School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing Jiangsu

Received: Apr. 21st, 2025; accepted: May 23rd, 2025; published: May 30th, 2025

Abstract

This study used the microspacing in-air sublimation growth method to prepare high-quality twodimensional 2,6-diphenylanthracene organic single crystals, and systematically investigated their

*通讯作者。

structural characteristics, exciton dynamics, and optoelectronic synergistic effects. The characterization results show that the 2,6-diphenylanthracene crystal has lattice spacings of 7.542 Å and 6.402 Å, exhibiting a wide bandgap characteristic of 2.56 eV and a narrow half width emission peak. Polarization-dependent fluorescence spectrum revealed a dichroic ratio of up to 2.02, confirming strong anisotropic luminescence properties. Temperature dependent studies have shown that the exciton emission peak exhibits a blue shift of 39.96 meV and a half width reduction of 67.50%, confirming the weakening of exciton phonon coupling at low temperatures. Moreover, the transistor prepared by micro nano electrode transfer technology exhibits excellent switching characteristics and lower off state current, and low-frequency noise analysis reveals the dominant mechanism of channel intrinsic noise in the low drain current region. This study not only deepens the understanding of exciton behavior in organic crystals, but also provides an important material system for designing high-performance optoelectronic devices.

Keywords

Two Dimensional Organic Single Crystals, Exciton Dynamics, Fluorescence Spectrum, Temperature Dependent Properties, Transistor

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

近年来,二维有机半导体单晶因其长程分子有序性和低缺陷密度[1][2],在高性能光电子器件中展现 出独特的多物理场耦合优势[3][4]。相较于无机二维材料,二维有机半导体单晶不仅继承了传统有机材料 的分子可设计性和溶液加工性[3],还因其长程有序的分子排列展现出优异的激子输运特性[5]。二维有机 单晶还具有更高的载流子迁移率和环境稳定性[6],这主要归功于其紧密的π-π堆积和低缺陷密度[7][8]。 此外,二维结构的面内各向异性也为偏振敏感的光电器件(如光电探测器、发光二极管)提供了新的设计自 由度[9]。

尽管二维有机材料具有诸多优势,但其实际应用仍面临若干关键挑战。首先,大多数有机材料通过 弱范德华力结合,导致机械稳定性不足,在器件加工过程中易出现晶界裂纹[2]。其次,溶液法制备的有 机晶体常因成核不可控产生多晶畴,缺陷态密度升高会显著劣化载流子迁移率[6][8]。此外,二维有机晶 体与电极或介电层之间的界面缺陷会引入额外的散射中心,降低器件开关比和响应速度。这些问题的解 决亟需从晶体生长方法、激子动力学理论及器件稳定性等多维度进行突破。

针对上述挑战,选择具有刚性共轭骨架的有机材料体系成为重要解决方案之一。其中,2,6-二苯基蒽 (DPA)是一种含蒽衍生物的有机化合物,其分子由两个苯基结构组成[10]。这个结构具有较强的共轭性, 使其具备较好的光吸收和发射特性[11]。它不仅具有优异的荧光量子产率,而且具有卓越的载流子迁移率 [12],在有机光电子学方面具有潜在的应用前景。本文通过微间距生长法(MAS)制备了高质量二维 DPA 单晶,并系统研究了其结构性质、激子动力学与光电协同效应。

2. 实验

2.1. DPA 的生长及基本表征

采用微间距生长法在 300 nm SiO₂/Si 衬底上制备二维 DPA 单晶。具体步骤为:将纯化后的 DPA 粉

末(纯度 > 99.9%)置于 160℃ ± 0.5℃的源区,衬底间距精确控制在 150 ± 0.2 µm, 生长时间为 30~60 分钟。同时,可以通过调节晶体底部和顶部衬底之间的距离来控制晶体的表面密度和厚度。并通过光学显微镜(晶畴尺寸 >20 µm)、原子力显微镜(厚度 <30 nm)、选区电子衍射(规则的离散衍射斑点)和紫外 - 可见吸收光谱来表征晶体的基本性质。

2.2. 二维 DPA 的光学表征

采用高分辨率显微荧光系统(配备 NA=0.7 物镜)对二维 DPA 单晶进行微区光致发光(μPL)表征。μPL 测量是通过使用配备共聚焦显微镜和 532 nm 二极管泵浦固体激光器作为激发源的自制 PL 系统进行的。 将线性偏振脉冲激光(频率加倍至 522 nm,脉冲宽度为 300 fs,重复率为 20.8 MHz)引导到高数值孔径物 镜。信号由光栅光谱仪收集,从而通过 CCD (普林斯顿仪器公司,PIXIS)记录光谱,或通过 Si 单光子雪 崩二极管和 TCSPC (PicoHarp 300)系统以 20 ps 的分辨率检测强度衰减。所有测试均在精密位移平台上完 成,数据经仪器响应函数和系统响应函数严格校准。

2.3. 二维 DPA 的电学表征

采用安捷伦 B1500A 半导体参数分析仪(Agilent B1500A)对二维 DPA 单晶样品进行系统的电学性能 表征。测试过程中,样品被固定在配备温控模块的探针台,并保持恒温 300K。通过微米级精度的钨探针 与预先制备的电极形成欧姆接触。通过应用连接到噪声测试系统(Primarius 9812D)的探针夹具进行低频噪 声测量。所有测试均在电磁屏蔽箱内进行,以消除环境电磁干扰的影响。

3. 结果与讨论



Figure 1. (a) Schematic diagram of molecular stacking of DPA crystal in the ab plane; (b) Optical images, confocal images, fluorescence images, and atomic force microscopy images of two-dimensional DPA crystals, all with a scale of 10 μ m; (c) Fluorescence images of DPA crystals at different angles, all with a scale of 20 μ m; (d) Selected area electron diffraction image of DPA crystal; (e) DFT calculation of DPA crystal energy bands; (f) UV-visible molecular absorption spectroscopy testing of DPA crystals

图 1. (a) DPA 晶体在 ab 晶面中的分子堆积示意图; (b) 二维 DPA 晶体的光学、共聚焦、荧光与原子力显微镜图像, 所有图像标尺均为 10 μm; (c) DPA 晶体在不同角度下的荧光图像,所有图像标尺均为 20 μm; (d) DPA 晶体的选区 电子衍射图像; (e) DPA 晶体能带的 DFT 计算; (f) DPA 晶体的紫外 - 可见分子吸收光谱测试 图 1(a)展示了 DPA 晶体的分子堆积构型,结构解析表明其取代苯基与主共轭平面形成约 20°的二面 角,这种分子构象导致层间呈现的错位排列[10][12]。基于此结构特征,我们采用微间距生长法(MAS)成 功制备了 DPA 晶体。图 1(b)通过多模态显微表征验证了二维 DPA 晶体的结构均一性。光学显微镜显示 其微米级连续的晶畴,共聚焦显微镜和荧光图像证明样品表面呈现连续、无裂纹的形貌,并使用原子力 显微镜(AFM)测得晶体的厚度为 27.764 nm。图 1(c)的偏振分辨荧光图像揭示了晶体的各向异性: 当激发 光偏振方向旋转时,荧光强度呈现严格的 180°周期性调制。全晶畴范围内偏振响应具有空间一致性,这 一特征确证了材料的单晶本质[1]。图 1(d)的选区电子衍射(SAED)图像直接观测到规则的离散衍射斑点, 解析出两个正交方向的晶格间距分别为 7.542 Å ([010]晶向)和 6.402 Å ([001]晶向),证实 MAS 法制备的 二维 DPA 样品具有长程有序的单晶结构。理论计算与光谱表征为 DPA 晶体的电子结构提供了多尺度验 证。如图 1(c)所示,基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算表明,DPA 的电子结构具有显著轨道特征 分化。价带项(VBM)主要由苯基的 π 轨道组成,而导带底(CBM)则主要来源于蒽核的 π*反键轨道,计算 得到的本征带隙为 2.60 eV。这一理论预测与图 1(f)所示的紫外-可见吸收光谱(UV-vis)实验结果高度吻 合。在 2.56 eV 处观察到典型的激子吸收边,证实了材料的宽带隙半导体特性。



Figure 2. (a) Photoluminescence spectrum of DPA crystal at room temperature; (b) Differential reflectance spectrum of DPA crystals at room temperature; (c) Polarization-dependent photoluminescence spectrum of DPA crystals at room temperature; (d) Azimuth-dependent reflectance difference microscopy images of DPA crystal, all with a scale of 10 μm; (e) The intensity polar plot extracted from Azimuth-dependent reflectance difference microscopy results

图 2. (a) DPA 晶体在室温下的光致发光谱; (b) DPA 晶体在室温下的差分反射谱; (c) DPA 晶体在室温下的偏振相关 光致发光谱,所有图像标尺均为 10 μm; (d) DPA 晶体的方位角相关的反射差图像; (e) 从方位角相关的反射差图像 中提取的强度极坐标图

图 2(a)展示了 DPA 晶体的光致发光(PL)谱。在 380~550 nm 波长范围内可观察到多重发射峰结构, 其中位于 420 nm 处的主发射峰(S₁→S₀ 的 π-π*跃迁)表现出显著的振子强度[10] [12]。该主峰的半高宽 (FWHM)为 11.49 nm,这一窄线宽特征表明 DPA 晶体具有高度有序的分子排列结构[13]。图 2(b)的差分 反射(ΔR/R)谱进一步证实,DPA 晶体在可见光波段具有宽谱带吸收特性。图 2(b)展示了晶体的偏振分辨 PL 光谱测试,用于定量分析其光学各向异性。数据处理显示,当入射光偏振方向平行与垂直于晶体 b 轴时,其二向色性比达到 2.02,表明晶体存在显著的各向异性。这一结果与单斜晶系的对称性特征相符[10]。 为深入研究晶体的面内光学各向异性,我们进行了方位角相关的反射差显微镜(ADRAM)表征。利用两个 正交方向在平均反射上(*R*)的Δ*R*/*R* 来探测样品的光学各向异性[6] [9] [14]:

$$\frac{\Delta R}{R} = 2\frac{R_x - R_y}{R_x + R_y} = 2N(\theta) \tag{1}$$

其中, R_x 和 R_y 是沿着两个正交方向上的平均反射强度, θ 为入射线偏振光的旋转方向。在经过 $\lambda/2$ 平板的旋转,可以得到无量纲值 $N(\theta)$ 来表征样品的反射各向异性,其值与反射强度有关[6] [9] [14]:

$$N(\theta) = \frac{|R_x|^2 - |R_y|^2}{|R_x|^2 + |R_y|^2} \cos 2(\theta - \theta_0)$$
(2)

图 2(d)展示了不同方位角 θ 下的 ADRDM 空间分布图像,可见明显的角度依赖性变化。图 2(e)是方位角 依赖函数 *N*(θ)的极坐标分布图,发现在 θ ≈ 0° (对应晶体 b 轴方向)出现极大值。这一结果与偏振相关 PL 谱的晶体学取向完全一致,验证了实验测量的准确性。



Figure 3. (a) Photoluminescence spectrum of DPA crystals at different temperatures; (b) Peak shift and energy variation of DPA crystals at different temperatures; (c) The full width at half maximum of DPA crystals at different temperatures; (d) Differential reflectance spectrum of DPA crystals at different temperatures

图 3. (a) DPA 晶体在不同温度下的光致发光谱; (b) DPA 晶体在不同温度下的峰位偏移及能量变化; (c) DPA 晶体在不同温度下的半高宽长度; (d) DPA 晶体在不同温度下的差分反射谱

在低温条件下,晶格热振动对激子态的扰动效应显著减弱。基于此,我们对 DPA 晶体进行了系统的 低温性能测试。图 3(a)展示了不同温度下 DPA 晶体的 PL 谱。结果表明,随着温度降低,晶体的 PL 强度 显著增强。这一现象可归因于低温下声子占据数减少,从而有效抑制非辐射复合通道,提升了晶体的发 光能力[5][15]。进一步地,图 3(b)和图 3(c)系统分析了 PL 光谱的峰位偏移、能量演化及半高宽(FWHM) 变化。在低温过程中,PL 峰位发生约 6.26 nm 的蓝移,对应增加约 39.96 meV 的电子能量。同时 FWHM 从 11.49 nm (298 K)显著收窄至 3.73 nm (83 K),表明晶格热振动引起的能量展宽效应被明显抑制[13][16]。 图 3(d)通过变温 ΔR/R 谱测试,我们观察到吸收峰同样出现约 27.83 meV 的协同蓝移。这些相互印证的光 谱特征,为激子 - 声子耦合作用在低温条件下的弱化机制提供了有力证据[7]。



Figure 4. (a) Optical image of two-dimensional DPA transistor, with the illustration showing its molecular structure schematic; (b) Transfer characteristic curve of two-dimensional DPA transistor; (c) The power spectral density of typical drain current fluctuations of two-dimensional DPA transistors at different gate voltages, where the dashed line represents the slope of 1/f; (d) Normalized power spectral density and cst*(gm/IDs)² at f = 21 Hz, where the constant cst is used to fit the data **图 4.** (a) 二维 DPA 晶体管的光学图片, 插图是其分子结构示意图; (b) 二维 DPA 晶体管的转移特性曲线; (c) 二维 DPA 晶体管在不同栅极电压下的典型漏极电流波动的功率谱密度,其中虚线代表 1/f 的斜率; (d) 在 f = 21 hz 时的归 一化功率谱密度和 cst*(gm/IDs)², 其中常数 cst 用于拟合数据

为进一步探究二维 DPA 的电学性能,我们采用微纳电极转移技术制备了基于 DPA 的场效应晶体管 (FET)。图 4(a)为器件的分子结构示意图,其中金电极与 DPA 晶体表面形成均匀接触,表明电极转移工

艺的有效性。图 4(b)展示了二维 DPA 晶体管的转移特性曲线。器件表现出优异的特性: $V_{DS} = -1 V$ 时, 关态电流低至 0.80 pA, 开关比(Ion/Ioff)为 5.83 × 10⁴, 阈值电压(V_{tb})为-3.61 V, 符合 p 型半导体的典型特征。同时,器件还实现了 3.38 cm²/V·s 的载流子迁移率(μ)和 1.25 V/decade 的亚阈值摆幅(SS),在有机半导体器件中处于先进水平[10]。当 $V_{DS} = -10 V$ 时,器件工作在饱和区并表现出更快的开启特性。这一现象可归因于二维 DPA 晶体的超薄特性和强栅极调控能力[10] [12],从而实现了高效的电流开关调制。为深入分析器件微观层面的电学噪声特性,我们对其进行了低频噪声测试(频率范围: 1 Hz~1 kHz)。图 4(c)展示了漏极电流噪声的功率谱密度(PSD)与 1/f 的线性依赖关系。表明噪声主要源于载流子数波动,即栅介质/半导体界面陷阱的载流子捕获 -释放过程[17]。图 4(d)展示了 PSD 与理论模型的对比分析。我们发现在低漏极电流区,实验数据与模型高度吻合,说明噪声主要由沟道本征特性主导[18]。在高漏极电流区,实测 PSD 偏离理论曲线,表明接触电阻的热噪声或肖特基势垒波动噪声贡献增强。此外,通过载流子波动模型公式计算得到的缺陷态密度(N_{st})值为 2.52 × 10¹² cm⁻²·eV⁻¹。这一现象进一步证实了 DPA 晶体与栅介质界面的低缺陷密度特性。

4. 小结

本研究采用 MAS 成功制备了具有平整界面的高质量二维 DPA 单晶,通过系统的多尺度表征揭示了 其独特的激子动力学行为与光电协同效应。实验结果表明,DPA 晶体具有优异的结晶质量和 2.56 eV 的 宽带隙特性,其显著的偏振发光各向异性(二向色性比 ρ = 2.02)与单斜晶系的长程有序结构密切相关。通 过偏振分辨 PL 谱结合 ADRDM,我们确定了可靠的晶体学取向测定方法。进一步地,变温光谱研究发现 了 DPA 晶体中激子行为的温度依赖性特征:在低温条件下,激子发射峰出现 39.96 meV 的蓝移,同时吸 收边呈现 27.83 meV 的协同蓝移,半高宽显著窄化至 3.73 nm,这些现象共同证实了低温下声子占据数减 少导致的激子 - 声子耦合作用减弱。基于微纳电极转移技术构建的场效应晶体管进一步测试了 DPA 的电 学性能,器件表现出 5.83 × 10⁴ 的开关比和低至 0.80 pA 的关态电流。同时,器件还实现了 3.38 cm²/V·s 的载流子迁移率和 1.25 V/decade 的亚阈值摆幅。器件低频噪声分析(1 Hz ~ 1 kHz)显示 1/f 型载流子数波 动为噪声的主导机制,证实了晶体与介质界面的低缺陷密度特性(N_{st}=2.52 × 10¹² cm⁻²·eV⁻¹)。该工作不仅 丰富了二维有机单晶的多模态物性的研究,也为开发高性能光电子器件奠定了材料基础。

基金项目

本研究受到了南京航空航天大学研究生科研与实践创新项目(xcxjh20232111, xcxjh20242116)的资助。

参考文献

- Zhao, H., Zhao, Y., Song, Y., Zhou, M., Lv, W., Tao, L., *et al.* (2019) Strong Optical Response and Light Emission from a Monolayer Molecular Crystal. *Nature Communications*, **10**, Article No. 5589. <u>https://doi.org/10.1038/s41467-019-13581-9</u>
- [2] Xia, F., Wang, H., Xiao, D., Dubey, M. and Ramasubramaniam, A. (2014) Two-Dimensional Material Nanophotonics. *Nature Photonics*, 8, 899-907. <u>https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.271</u>
- [3] Liu, Y., Weiss, N.O., Duan, X., Cheng, H., Huang, Y. and Duan, X. (2016) Van der Waals Heterostructures and Devices. *Nature Reviews Materials*, 1, Article No. 16042. <u>https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.42</u>
- [4] Liu, Y., Huang, Y. and Duan, X. (2019) Van Der Waals Integration before and Beyond Two-Dimensional Materials. *Nature*, 567, 323-333. <u>https://doi.org/10.1038/s41586-019-1013-x</u>
- [5] Zhang, L., Sharma, A., Zhu, Y., Zhang, Y., Wang, B., Dong, M., et al. (2018) Efficient and Layer-Dependent Exciton Pumping across Atomically Thin Organic-Inorganic Type-I Heterostructures. Advanced Materials, 30, Article ID: 1803986. <u>https://doi.org/10.1002/adma.201803986</u>
- [6] Hou, S., Guo, Z., Yang, J., Liu, Y., Shen, W., Hu, C., et al. (2021) Birefringence and Dichroism in Quasi-1D Transition Metal Trichalcogenides: Direct Experimental Investigation. Small, 17, Article ID: 2100457.

https://doi.org/10.1002/smll.202100457

- [7] Sharma, A., Zhang, L., Tollerud, J.O., Dong, M., Zhu, Y., Halbich, R., et al. (2020) Supertransport of Excitons in Atomically Thin Organic Semiconductors at the 2D Quantum Limit. Light: Science & Applications, 9, Article No. 116. <u>https://doi.org/10.1038/s41377-020-00347-y</u>
- [8] 张王蔓. 基于 CsPbBr3 钙钛矿薄膜忆阻器的人工突触[J]. 应用物理, 2024, 14(10): 705-712.
- [9] Zuo, N., Nie, A., Hu, C., Shen, W., Jin, B., Hu, X., et al. (2021) Synergistic Additive-Assisted Growth of 2D Ternary In₂SnS₄ with Giant Gate-Tunable Polarization-Sensitive Photoresponse. Small, 17, Article ID: 2008078. https://doi.org/10.1002/smll.202008078
- [10] Wang, T., Zhao, K., Wang, P., Shen, W., Gao, H., Qin, Z., et al. (2021) Intrinsic Linear Dichroism of Organic Single Crystals toward High-Performance Polarization-Sensitive Photodetectors. Advanced Materials, 34, Article ID: 2105665. <u>https://doi.org/10.1002/adma.202105665</u>
- [11] Cui, S., Liu, H., Gan, L., Li, Y. and Zhu, D. (2008) Fabrication of Low-Dimension Nanostructures Based on Organic Conjugated Molecules. Advanced Materials, 20, 2918-2925. <u>https://doi.org/10.1002/adma.200800619</u>
- [12] Liu, J., Zhang, H., Dong, H., Meng, L., Jiang, L., Jiang, L., et al. (2015) High Mobility Emissive Organic Semiconductor. Nature Communications, 6, Article No. 10032. <u>https://doi.org/10.1038/ncomms10032</u>
- [13] Zhang, L., Zhou, F., Zhang, X., Yang, S., Wen, B., Yan, H., et al. (2022) Discovery of Type II Interlayer Trions. Advanced Materials, 35, Article ID: 2206212. <u>https://doi.org/10.1002/adma.202206212</u>
- [14] Zhang, T., Wang, Y., Li, H., Zhong, F., Shi, J., Wu, M., et al. (2019) Magnetism and Optical Anisotropy in Van Der Waals Antiferromagnetic Insulator CrOCl. ACS Nano, 13, 11353-11362. <u>https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04726</u>
- [15] Spano, F.C. (2009) The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. Accounts of Chemical Research, 43, 429-439. <u>https://doi.org/10.1021/ar900233v</u>
- [16] Kanemitsu, Y., Shimizu, N., Suzuki, K., Shiraishi, Y. and Kuroda, M. (1996) Optical and Structural Properties of Oligothiophene Crystalline Films. *Physical Review B*, 54, 2198-2204. <u>https://doi.org/10.1103/physrevb.54.2198</u>
- [17] Gupta, A. and Khammash, M. (2022) Frequency Spectra and the Color of Cellular Noise. *Nature Communications*, 13, Article No. 4305. <u>https://doi.org/10.1038/s41467-022-31263-x</u>
- [18] Kublitski, J., Hofacker, A., Boroujeni, B.K., Benduhn, J., Nikolis, V.C., Kaiser, C., et al. (2021) Reverse Dark Current in Organic Photodetectors and the Major Role of Traps as Source of Noise. *Nature Communications*, 12, Article No. 551. <u>https://doi.org/10.1038/s41467-020-20856-z</u>