

超快光电流检测显示，器件效率主要由超快激子解离而非激子扩散主导

Zachary M. Faitz¹, Christopher J. Blackwell², Dasol Im¹,
Abitha Dhavamani², Michael Arnold², Martin T. Zanni^{1*}

¹Department of Chemistry, University of Wisconsin - Madison, 1101 University Ave., Madison, 53711, Wisconsin, United States.

²Department of Materials Science and Engineering, University of Wisconsin - Madison, 1101 University Ave., Madison, 53711, Wisconsin, United States.

*Corresponding author(s). E-mail(s): zanni@chem.wisc.edu;

Contributing authors: zanni@chem.wisc.edu; cblackwell@wisc.edu; dim4@wisc.edu;
adhavamani4@wisc.edu; michael.arnold@wisc.edu;

摘要

激子扩散到电荷分离界面是将能量转换为电流以实现下一代光伏的关键步骤。在这份报告中，借助一种新的超快光谱仪设计，我们将使用光吸收和光电流检测的瞬态及二维光谱法测量得到的激子动力学进行了比较。对于使用半导体碳纳米管作为激子传输材料的器件，我们发现光吸收探测大大高估了长寿命激子对器件性能的重要性。激子在几皮秒内扩散并转移到纳米管之间，但绝大多数光电流是在 30 飞秒内由扩散到 C₆₀ 电子转移材料的少量激子产生的。这些结果改变了我们对于这些光伏材料特性重要性的理解。光吸收探测测量所有激子，但并非所有的光生激子都会产生电流。为了了解器件效率，本研究指出了直接测量负责光电流的激子动力学的重要性。

Keywords: 多维光谱学，光电流光谱学，有机光伏，碳纳米管

1 介绍

许多下一代太阳能电池通过捕获激子来产生光电流。[1-5] 在这种设备设计中，光子生成电子-空穴对（激子），这些激子在电子和空穴传输材料的界面处分离成自由载流子。电荷通过各自的区域流向电极，从而形成电流。为了产生电流，激子必须在重新结合之前到达一个界面。因此，在这一类下一代光伏器件中，激子动力学与设备效率紧密相关于材料的形貌和微观结构。[6-9]

理想情况下，人们既了解激子到达异质结的路径，也了解那些最终发生复合的路径。瞬态吸收，也被称为泵浦-探测光谱学，是测量这些路径最常用的方法。[9-13] 在该技术中，一个泵脉冲生成激子，通过探测脉冲吸光度的变化来监测这些激子。它通常应用于薄膜材料，假设光电活性物质在器件中的性质保持不变。吸收检测会测量所有位于探测带宽内的激子，而不考虑激子的命运。相比之下，光电流检测不会报告发生复合或被捕获的激子，而仅测量最终产生电流的激子。[14] 即便是最先进的下一代光伏技术也无法从每个被吸收的光子中生成电流，因此单靠吸收检测来区分相关原位过程是困难的。理想情况下，人们会同时使用吸收和光电流检测以全面了解产生电流和不产生电流的路径。

光电流检测常用于评估设备，但在测量激子动力学的超快泵浦-探测和二维实验中却很少使用。[15-17] 超快光电流检测受到由探针脉冲之后发生的激子-激子和/或激子-电荷相互作用产生的“非相干”背景的影响，这种背景可以比泵浦-探测信号大几个数量级。[18-22] 最近，已经报道了两种去除非相干信号的方法。[23, 24] 在本文中，我们利用其中的一种技术，即一种新的极化脉冲序列，在各向同性有序样品中产生无背景干扰的光电流检测光谱。[23]

在这项工作中，我们利用了由单壁、半导体碳纳米管（CNTs）制成的薄膜和光伏器件，这些碳纳米管充当光吸收和激子传输材料。[25] CNTs 是光伏领域的有前景材料，因为它们是非常强的吸收体，其带隙可以根据直径（用手性指数 (n,m) 表示）从可见光调至近红外，并且化学性质稳定、可溶液处理。[3, 26, 27] 激子在 CNTs 中非常稳定，因为其一维特性减少了介电屏蔽。此外，它们的线状几何结构和快速的激子扩散性允许沿长度方向快速传输激子（ $>100\text{nm}$ ）。它们窄的线宽（ $\sim 30\text{nm}$ ）使它们成为光谱研究的理想材料，因为可以在不同带隙 CNTs 之间监测激子和电荷转移。事实上，我们知道从瞬态吸收光谱学中了解到，在这些薄膜中的激子存在并转移了几皮秒，这指导了 CNT 光伏器件的设计。[28] 在这里，我们报告说瞬态吸收光谱严重高估了管间激子跳跃和扩散对设备性能的重要性，因为光电流几乎完全由不需要或只需要很少扩散的激子产生。这些认识促使我们重新评估决定 CNT 光伏器件功能的光物理特性。

2 结果

在这项工作中，我们测量了三种设备和一种薄膜。这些设备使用平面异质结构，在 ITO 阳极和 Ag 阴极之间有 CNT 和 C_{60} 层（图 1；方法）。[29] 这三种设备在 CNT 的成分上有所不同，分别是仅含 (6,5)、仅含 (7,5)，或者是沉积前混合的等量 (6,5) 和 (7,5) CNTs。薄膜是仅含 (6,5) CNTs 并沉积在 ITO 上的。

光子被碳纳米管吸收以产生激子（图 1b，黄色点）。激子沿碳纳米管的长度扩散并在碳纳米管之间跳跃。[30–32] 当激子到达管端或陷阱状态时就会发生复合，这种状态大约每 140 nm 存在一次。[33] 如果激子遇到 C_{60} ，它可以解离成一个电子和一个空穴。空穴通过碳纳米管返回阳极，而电子则通过 C_{60} 到达阴极，从而产生电流。了解这些过程是利用碳纳米管在光伏中的关键。

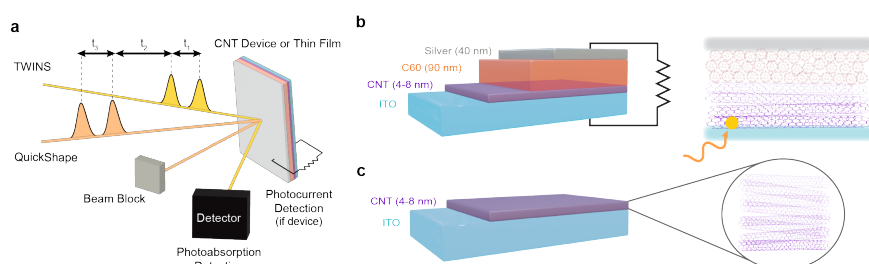


图 1 仪器和样本示意图。(a) 用于测量 CNT 光伏器件的同时二维光电流和二维吸收光谱的仪器几何结构示意图。该设备可以被替换为薄膜，在这种情况下仅测量二维吸收光谱。(b) (6,5) CNT 光伏器件的简化图。有关设备的详细描述请参见方法部分。(c) 用于二维吸收光谱单独测量的 (6,5) 薄膜的示意图。

这些实验得益于一新的超快光谱仪，它能够同时测量无非相干背景的光吸收和光电流检测光谱（图 1；方法）。[23] 正如分析部分所述，所有激子和空穴都通过吸收检测观察到（其中空穴引起半典型漂白信号；见补充信息），而在光电流检测中仅测量最终产生电流的激子和空穴。正如我们所展示的，光吸收和光电流检测的比较为光伏微结构设计中的激子过程提供了洞见。

2.1 薄膜和器件动力学的比较

我们首先展示使用来自 (6,5) 碳纳米管的薄膜和设备收集的数据。图 2a 展示了 (6,5) 装置的线性吸收和光电流光谱。我们的设备内部量子效率为 $\sim 50\%$ ，意味着一半的激子没有产生电流。(6,5) 碳纳米管主要在 1000nm 处吸收，同时具有在 860nm 处的声子边带吸收。这些都是线性光谱，不能报告激子的动力学情况，因此无法通过它们来判断激子是立即解离为电荷还是首先在纳米管之间转移以到达 C_{60} 异质结。

图 2b-d 展示了 (6,5) 碳纳米管薄膜以及通过瞬态吸收和 1000nm 处的瞬态光电流测量的 (6,5) 碳纳米管器件的动力学。显然，每种测量在多个时间尺度上表现出不同的动力学行为。在亚皮秒时间尺度（图 2c），最慢的动力学出现在薄膜中，而最快

的动态现象则出现在光电流检测设备中。在 1 到 100 皮秒之间（图 2d），薄膜的信号衰减至基线水平，而器件信号仍然保持其初始强度的 $\sim 10\%$ 。由 (7,5) 碳纳米管制成的设备测量结果几乎与 (6,5) 设备相同（见补充信息），这是预料之中的，因为两种薄膜的激子在接触 C_{60} 后都会解离。[34] 无需详细分析即可得出结论：这三种测量的动力学差异如此之大，要么是薄膜的光物理特性在器件中发生了改变，要么是光吸收和光电流检测报告了不同的光物理现象。

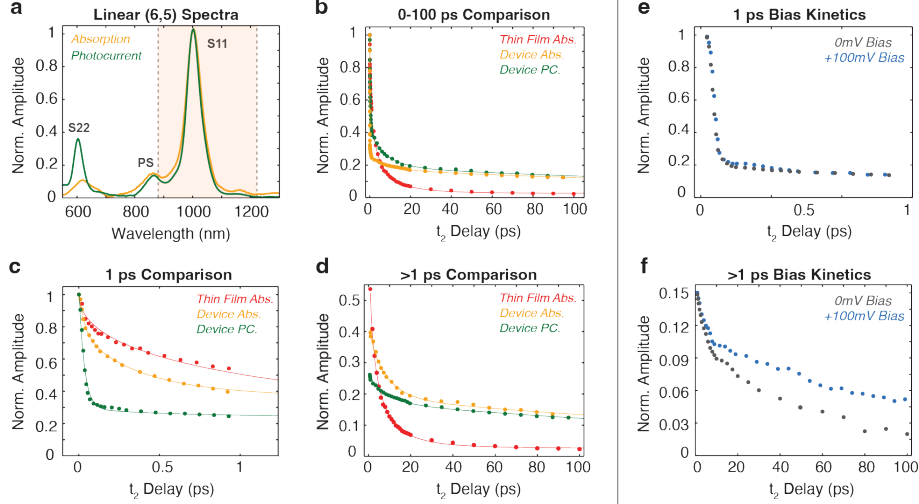


图 2 (6,5) 薄膜和器件的泵浦探测光吸收与光电流检测动力学比较。(a) 光伏的重叠线性吸收（黄色）和光电流（绿色）光谱。标记了三种跃迁：S₁₁ 在 1000nm，声子边带（ps）在 860nm，以及 S₂₂ 在 580nm。粉色阴影区域表示激光脉冲的光谱宽度。(b-c) 薄膜（红色）、吸收检测器件（黄色）和光电流检测器件（绿色）在 1000nm（S₁₁）处的归一化瞬态吸收与光电流动力学。每张图中的实线是分析与讨论部分下方描述的拟合结果。(b) 绘制出至 100ps 的动力学，(c) 绘制出前 1ps 的数据，和 (d) 绘制 t_2 延迟 >1ps。(e,f) 无偏置（蓝色）与有偏置（灰色）瞬态光电流数据的动力学轨迹。(e) 绘制出前 1ps 的数据，而 (f) 绘制出 t_2 延迟 >1ps。在 (b-d) 和 (e,f) 中收集数据时使用了两种不同的光伏器件，这就是为什么它们的幅度略有不同（参见附加信息以了解设备差异示例）。

当激子解离时，它们会产生电荷，因此设备测量应包含激子和空穴的光谱特征。[16, 35] 为了区分两者，我们在施加偏置的情况下重复了测量，因为只有电荷受电场影响。图 2e,f 显示了在有无 +100mV 正向偏置下的动力学测量结果。动力学轨迹在 $t_2=0$ fs 时进行了归一化，以考虑正向偏置下电荷收集效率的降低。在 1 皮秒之前，没有观察到由于偏置导致的动力学显著差异。相比之下，在 ~ 5 皮秒之后的时间内，施加 +100mV 偏置时信号衰减得更慢。较慢的动力学与正向偏置一致，这应会阻碍空穴向电极传输。因此，亚皮秒时间尺度很可能主要由激子动力学主导，而较长的时间尺度则包含空穴动力学。

2.2 激子和空穴在碳纳米管之间的转移

上述单手性碳纳米管的实验建立了这些系统中光物理的基本时间尺度，但它们不能解析 CNT 之间的激子或电荷转移。为了观察这些事件，我们使用了二维光谱

学和由 (6,5) 和 (7,5) 碳纳米管混合物制成的吸光层装置。图 3a 显示的是仅由 (6,5) 或 (7,5) 纳米管制造的器件的线性光电流光谱，以及混合 (6,5)/(7,5) 器件的光电流光谱叠加在一起的情况。(7,5) 纳米管在 1050nm 处吸收，并且可以从 (6,5) 纳米管中通过光谱分辨出来。二维光谱中的交叉峰将由激子或空穴转移产生，使监测管间转移的实验成为可能。

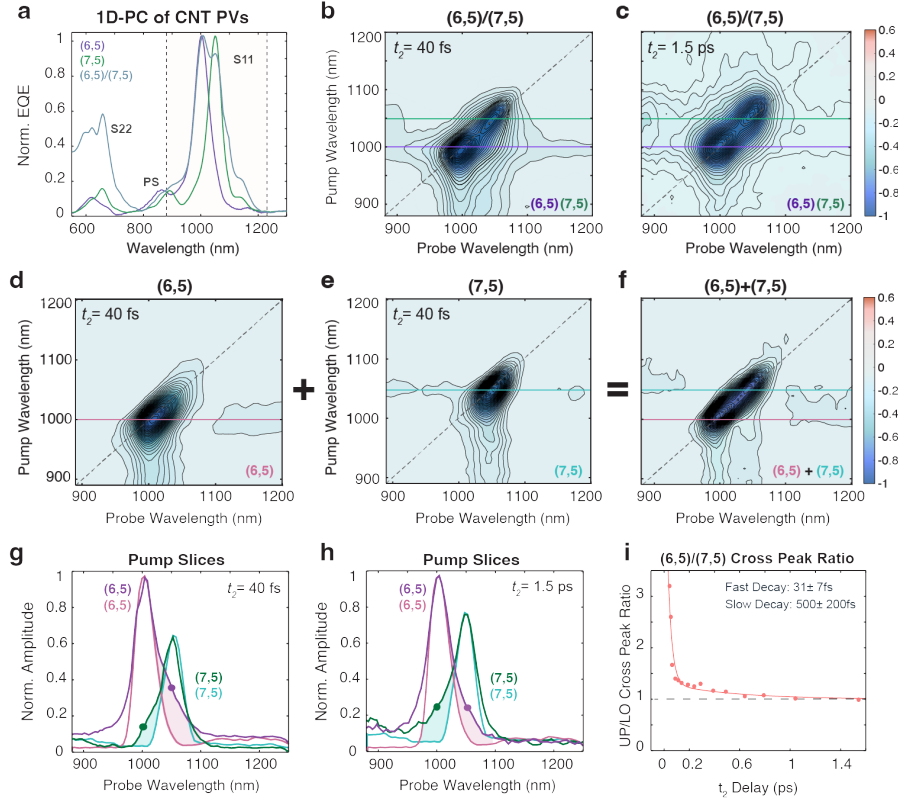


图 3 一维和二维光电流检测光谱对于 (6,5), (7,5) 以及混合 (6,5)/(7,5) 手性设备。(a) 重叠并归一化的线性光电流光谱，其中 (6,5)(紫色)，(7,5)(绿色) 和 (6,5)/(7,5)(蓝色)。(b,c) 混合 (6,5)/(7,5) 光伏装置在 40fs 和 1500fs 的归一化二维光电流光谱，分别。(d-f) 描述了单手性光谱数学叠加的过程：(d) (6,5) 和 (e) (7,5) 单手性光伏装置在 40fs 的光谱通过数学叠加形成 (f) 一个 (6,5)+(7,5) 二维光电流光谱。(g,h) 来自混合 (6,5)/(7,5) 设备和数学叠加的 (6,5)+(7,5) 设备，在 1000nm (紫色和粉色) 和 1050nm (绿色和蓝绿色) 处的泵浦切片。两个图都用紫色和绿色点标记，分别代表上十字峰和下十字峰的强度。此外，在两个图中，混合 (6,5)/(7,5) 切片与数学叠加的 (6,5)+(7,5) 泵浦切片之间的区域被阴影化。(i) 使用 (g) 和 (h) 中彩色点频率处的强度计算的 t_2 延迟下十字峰到上十字峰的比例。数据拟合双指数衰减。

图 3b,c 显示了混合 (6,5)/(7,5) 设备在 $t_2=40\text{fs}$ 和 1500fs 时的二维光电流光谱。观察到两个对角峰值，分别对应于 (6,5) 和 (7,5) 纳米管的带隙。光谱中非对角部分也存在凸起，在此预期会出现交叉峰。为了评估这些潜在的交叉峰，我们在图 3d,e 中展示了由 (6,5) 和 (7,5) CNTs 制成设备的二维光电流光谱。这些光谱包含一个主要峰值，对应于 (6,5) 或 (7,5) CNTs 的带隙之一。图 3f 展示了一个虚构的二维光谱，通过数学求和 (6,5) 和 (7,5) 二维光谱 (图 3d,e) 创建而成。总合光谱无法包含

能量或电荷转移，因此缺乏交叉峰，并确认了图 3b,c 中的特征是由激子转移、电荷转移或两者共同产生的。

我们还发现，在亚皮秒延迟时，光谱的两半中交叉峰强度不相等。图 3g,h 显示了在 $t_2=40$ 和 1500fs 时分别收集的二维光电流光谱，在 1000 和 1050nm 处的水平切片。这些切片叠加在数学上相加 $(6,5)+(7,5)$ 光谱的相应切片上。请注意，作为较大对角线峰值（阴影为青色或粉色）侧面肩部出现的交叉峰，在 $t_2=40\text{fs}$ 时具有不等的幅度。位于对角线下方、对应于向下能量转移的交叉峰初始强度更高，但在 $t_2 \approx 1000\text{fs}$ 时，不对称性消失（图 3h,i）。如下面的分析部分所述，激子和空穴传输均对交叉峰有贡献。

3 分析与讨论

上述实验包括薄膜的吸收检测、器件的吸收检测以及器件的光电流检测。检查发现，动力学看起来非常不同（图 2），这表明存在不同的光物理过程。但是如我们在下文所示，数据可以通过一个包含激子动力学、激子解离和空穴动力学的统一动力学模型来拟合。我们发现所有三种测量都由相同的时间尺度描述，但每个光物理过程在不同样品和检测类型中的幅度各不相同。

3.1 激子与空穴的时间尺度

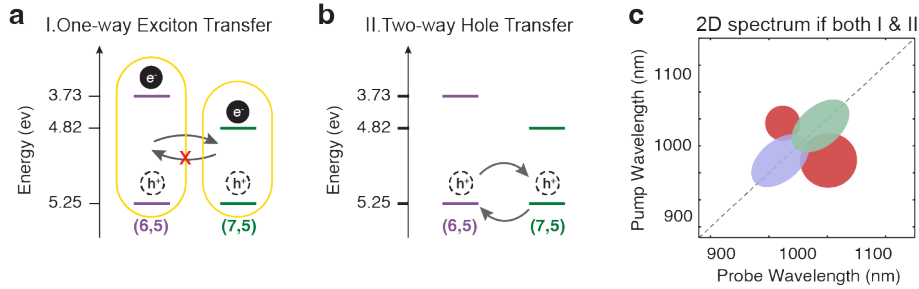


图 4 一幅描绘二维光电流光谱中非对称交叉峰起源的示意图。(a) 展示 $(6,5)$ 和 $(7,5)$ 碳纳米管价带最小值和导带最大值能量级，说明激子下行能量转移的能量级图。(b) 两个方向上空穴在 $(6,5)$ 和 $(7,5)$ 碳纳米管之间传递的能量级图。(c) 如果系统中存在 (a) 和 (b) 描绘的过程，则产生的具有非对称交叉峰的二维光电流光谱。空穴传输可以产生对称交叉峰，而激子传输仅表现为较低的交叉峰。

解释这些动力学的关键方面是分配与激子相对于空穴相关的时间尺度。为此，我们首先解读图 3 中的二维光电流数据。图 4a,b 显示了 $k=0$ 动量下 $(6,5)$ 和 $(7,5)$ 碳纳米管的价带和导带能级。 $(6,5)$ 与 $(7,5)$ 碳纳米管之间的禁带差异远大于 kT ，因此激子转移只能从能量较高的 $(6,5)$ 到能量较低的 $(7,5)$ 碳纳米管发生（图 4a），在光谱下半部分形成交叉峰。如果交叉峰仅由激子转移引起，则二维光谱上半部分不应观察到任何交叉峰。由于导带的能量， $(6,5)$ 和 $(7,5)$ 碳纳米管的禁带不同，但它

们的价带几乎简并。[34] 因此，空穴可以从 (6,5) 转移到 (7,5) 管，反之亦然，在对角线两侧形成强度相等的交叉峰。因此，上下均有交叉峰且下部交叉峰更强烈是激子和空穴转移都发生的明确标志（图 5c）。通过这一分配，我们将交叉峰值振幅的比值（图 3i）拟合为双指数衰减，得到从 (6,5) 到 (7,5) 碳纳米管的激子转移时间常数分别为 31 ± 7 飞秒和 500 ± 200 飞秒。在 $t_2 \approx 1$ 皮秒时，交叉峰值具有相等的强度（图 3c,h, 直到 ~ 30 皮秒；参见补充材料）。因此，在 1 皮秒之后，已经发生转移的激子不再对光电流有贡献，仅在碳纳米管之间发生空穴转移。

3.2 全局动力学拟合的统一模型

为了拟合图 2 中的动力学，我们提出以下模型。激子的复合率由拉伸指数函数（方程 1）建模，这遵循了先前将激子寿命与缺陷密度联系起来的工作。[28, 33] 对于所有其他光物理过程，如激子解离和空穴转移，我们假设一级速率方程（方程 2,3）。

$$\frac{dP_{\text{recom}}}{dt} = -\frac{1}{2a} \left(\frac{t}{a}\right)^{-1/2} P_{\text{recom}}(t) \quad (1)$$

$$\frac{dP_{\text{dis}}}{dt} = -bP_{\text{dis}}(t) - cP_{\text{dis}}(t) \quad (2)$$

$$\frac{dH}{dt} = bP_{\text{dis}}(t) + cP_{\text{dis}}(t) - dH(t) - eH(t) \quad (3)$$

在上述方程中， P_{recom} 、 P_{dis} 和 H 分别代表重新结合的激子群、解离的激子群和空穴的数量。 $a - e$ 是每个过程的时间常数。为了计算作为时间函数的激子数量，我们对方程速率进行积分（见补充材料）。我们发现至少需要四个一阶速率方程来拟合数据（两个用于图 2c 和两个用于图 2d）。我们还注意到，根据电压依赖动力学（图 2e,f）和不对称交叉峰（图 3i），只有空穴在 ~ 1 皮秒后对光电流有贡献。因此，两个速率方程分配给激子，另两个分配给空穴。由于需要激子的解离才能产生空穴，这两个方程集是耦合的。得出的振幅和时间常数用于模拟动力学（参见补充信息），需要注意的是，并非所有光物理过程都对每次测量有贡献。在薄膜中的主要光物理过程是激子寿命（公式 1），因为只有极小比例的激子在薄膜中解离（参见补充信息）。[36] 相比之下，激子寿命不贡献于光电流数据，因为从重组激子不会生成光电流。所有五个物理过程都包含在设备瞬态吸收实验中，因为吸收对无论是否对光电流有贡献的激子和空穴都是敏感的。

使用该模型，我们通过约束时间常数在所有测量中保持一致而允许相对振幅变化的方式，拟合了图 2 中从 0 到 100 ps 的动力学数据。拟合效果非常好，并且得到的振幅和时间常数如表 1 所示。我们发现每个光物理过程对三个测量中的每一个都有不同的贡献量。例如，30 fs 激子动力学主导了光电流动力学（89%），中等程度地贡献于器件的光吸收动力学（33%），并且不对薄膜动力学做出贡献。因此，动力学轨迹看似各不相同，但实际上瞬态吸收和瞬态光电流数据包含相同的光物理现象。

Time Constants	2 $\pm$ 0.1ps	30 $\pm$ 3fs	600 $\pm$ 100fs	9 $\pm$ 1ps	260 $\pm$ 20ps
Film Abs.	1.0	0	0	0	0
Device Current	0	0.89 $\pm$ 0.02	0.11 $\pm$ 0.01	0.27 $\pm$ 0.03	0.73 $\pm$ 0.03
Device Abs.	0.21 $\pm$ 0.02	0.33 $\pm$ 0.02	0.46 $\pm$ 0.03	0.21 $\pm$ 0.03	0.79 $\pm$ 0.04
Assignment	Recombination	Adjacent to C ₆₀	Diffusion to C ₆₀	Fast Hole Collection	Slow Hole Collection

表 1 时间常数和光物理过程中观察到的相对振幅在图 2 中的数据中。并非所有类型的样本或检测模式都存在所有的物理过程。激子和空穴种群的幅度分别进行了归一化处理。时间常数和振幅报告的误差是基于残差平方和以及拟合中的自由度计算出的标准误差。参见补充材料以获取更多详细信息。

3.3 光物理的物理诠释及器件设计中的推论

拟合给出了激子寿命为 2 皮秒，激子动力学时间为 30 和 600 飞秒，以及空穴动力学时间为 9 和 260 皮秒（表 1）。存在大量关于碳纳米管激子动力学的工作，我们从中借鉴以提供这些时间尺度的物理解释（如图 5 所示）。[28, 30–32, 37–40] 首先，对于长度和缺陷密度相似的碳纳米管制备的薄膜而言，2 皮秒的激子寿命是典型的。[28, 32] 当激子沿碳纳米管扩散时（速度为 $\sim 500\text{nm}^2/\text{ps}$ ），它们会遇到管壁和末端的缺陷，导致复合。[28, 31] 确实， $500\text{nm}^2/\text{ps}$ 是如此之快，以至于激子寿命主要由缺陷之间的距离决定。第二，我们将 30 和 600fs 时间尺度归因于 C₆₀ 中的激子解离为电荷。这些时间尺度在 (6,5) 薄膜中未被观察到，因此必须是由激子解离引起的。根据扩散常数，激子在 30fs 内最多可以移动 4nm，所以这些激子是在 C₆₀ 的相邻或附近形成的。第三，我们将 600fs 时间尺度归因于那些需要显著扩散或首先转移到另一个碳纳米管的激子。关于 600fs 时间尺度，我们知道从先前的工作中得知，在交叉管交点处会发生碳纳米管之间的能量转移。[32, 37] 在这些薄膜的密度下，一个激子平均需要 500fs 才能扩散到合适的交点。[32, 39] 此外，我们确定激子在解离前的转移对光电流有贡献，因为图 3b 中的交叉峰展示了类似的 500fs 时间尺度。因此，我们将 600fs 时间尺度归因于那些需要显著扩散或首先转移到另一个碳纳米管然后才解离的激子。我们注意到 (6,5)/(7,5) 的交叉峰数据也有一个 30fs 的时间尺度，这意味着光电流是由平行管之间立即转移的激子和首先扩散到交叉点的激子共同产生的。[38]

如我们的实验所建立的，9 皮秒和 260 皮秒的时间尺度与空穴相关。关于我们在 CNT 设备中的空穴转移，了解较少。我们暂且将这两个时间尺度分配给阳极处快速电荷积累和通过 CNT 层的较慢传输（图 5）。这些设备中空穴动力学不会影响效率，因为在 CNT 与 C₆₀ 之间不形成电荷转移激子，并且所有电荷最终都会被收集。[41] 因此，我们将这些时间尺度的精确解释留给未来的研究。

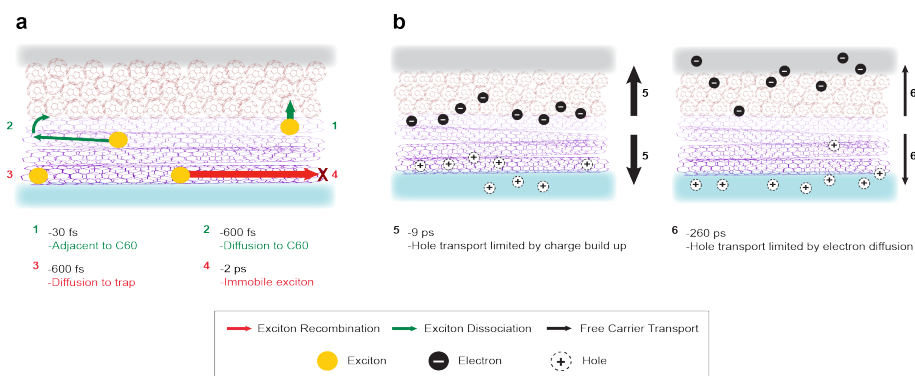


图 5 图 1 中列出的物理过程。(a) 与激子相关的进程。(b) 载流子相关的过程。箭头的颜色对应于激子复合（红色）、激子解离（绿色）和载流子传输（黑色）。箭头的大小与其所描绘过程的相对幅度成正比。

4 总结与设备设计的启示

此处展示的光电流实验确定了 89% 的电流来源于在生成后 30 飞秒内被收集的激子（表 1；第 3 行）。这些激子是在 C_{60} 附近或邻近区域产生的。只有 11% 的光电流是由扩散和跳跃方式在 600 飞秒内找到 C_{60} 接口的激子生成的。事实上，在大约 1 皮秒后，激子继续在 CNT 之间转移但不再产生电流。激子寿命为 2 皮秒，比这些时间尺度长得得多。因此，尽管激子在薄膜中存在于较长时间，但大多数并不对电流做出贡献。

此新信息极大地影响了我们对如何最佳设计 CNT 光伏器件的思考。基于薄膜的瞬态吸收光谱学，我们的工作重点在于改善激子转移。为此，测试了改变管交点间距离的薄膜形态，从而相应地改变了激子转移。[37, 39] 通过去除残留的聚合物包覆，使得 CNT 接触更为直接，激子在 CNT 之间的转移提高了 10 倍。[38] 调整了缺陷密度以延长激子寿命。[28] 这些实验加深了我们对这些薄膜中激子的理解，但并未提升器件效率。现在可以理解上述努力为何未提高效率，因为已知绝大多数电流是在 30fs 内产生的。另一种方向可能是使用微结构，在 CNT 层中插入 C_{60} ，从而利用 30fs 过程。在我们当前的薄膜中，CNT 聚集成由 ~ 7 -19 根管组成的纤维束。[39] 因此，解离这些纤维束可能有助于激子到达 C_{60} 。

评估激子动力学的默认方法是薄膜的瞬态吸收。该方法依赖于一个假设，即在薄膜中推断出的激子动力学会反映到相应设备的电流生成路径上。正如我们在这里展示的那样，对于碳纳米管光伏器件而言，这一假设是一个糟糕的近似值。将这种新的光谱仪设计应用于其他光伏材料以评估从瞬态吸收得出的结论是否在那些工作设备中成立将是有趣的。

5 方法

5.1 光谱仪

泵浦和二维光谱仪（图 1）能够同时测量光电吸收和光电流，并且没有非相干背景，其详细描述已在其他地方给出。[23] 它由一个以 100 kHz 重复频率运行的钛激光器组成，该激光器泵浦光学参量放大器产生 800nm 脉冲，随后使用 YAG 超连续谱生成 850 – 1300nm 的白光。[42] 使用配置为创建在实验室框架中以 0° 和 90° 方向正交偏振脉冲的 TWINS 干涉仪，生成间隔为 t_1 的一对泵浦脉冲。[43] 两个间隔为延迟时间 t_3 的探测脉冲通过横向的、基于 AOM 的脉冲整形器创建，允许以 100kHz 重复率进行每发射次的时间延迟和相位调制。[44–46] 在脉冲整形器后放置一个波片和偏振器，确保探测脉冲被定向为 45°。一个电机驱动的延迟台设定两组脉冲对之间的相对延迟时间 t_2 。通过这种配置，生成了四个具有可变延迟（ t_1 , t_2 和 t_3 ）的脉冲，并且这些脉冲的极化为 $\langle 0^\circ, 90^\circ, 45^\circ, 45^\circ \rangle$ ，从而消除了这些样本中的非相干混合背景。[23] 白光具有低通量（ ~ 200 pJ 脉冲，样本上的光斑大小为 $\sim 150 \mu\text{m}$ ），并且信号与脉冲功率成线性关系（参见补充信息）。

在获取二维光谱时，信号强度作为 t_1 和 t_3 延迟的函数进行测量，并计算二维傅里叶变换以分别获得泵浦和探测频率轴。[47] 在每次实验中，我们使用脉冲整形器实现一个四帧相位循环。对于泵浦-探测实验，我们将 t_1 设置为 0，从而实际上只有一个泵浦脉冲，并将信号作为 t_3 延迟的函数进行收集，通过傅里叶变换解析探测频率。对于泵浦-探测测量，我们还通过调节泵浦脉冲之间的相对时间延迟半个光周期来实现一个额外的伪相位循环。为了测量种群动力学，将光谱作为 t_2 延迟的函数进行收集。通过测量从样品反射并照射到单像素检测器上的探测光，我们同时在同一位置采集非线性光电吸收和光电流信号。薄膜测量也在反射模式下进行。

由于白光通量较低，使用单独的 800nm 脉冲（ $130\text{fs} \pm 2\text{fs}$ ）通过偏振门控频率分辨光学 gating (PG-FROG) 获得了光谱仪的时间分辨率。[48] 泵浦和探测脉冲的持续时间分别为 $17\text{ fs} \pm 4\text{fs}$ 和 $29\text{ fs} \pm 5\text{fs}$ ，假设高斯时间分布，给出了仪器响应时间为 $33\text{ fs} \pm 6\text{fs}$ 。

5.2 样本

这三种设备采用了一种堆叠架构，包括在 ITO 基底（阳极）上使用了 40nm 的 PEDOT:PSS 作为电子阻挡材料，通过滴铸沉积的光活性 CNT 层，90nm 的 C_{60} ，10nm 的空穴阻挡材料 BCP，以及用于阴极的 120nm Ag。每个设备都用环氧树脂和玻璃盖片封装。这三个设备在 CNT 层的混合物和厚度上有所不同：一层仅由 (6,5) CNTs 组成的 4nm 厚的薄膜，一层仅由 (7,5) CNTs 组成的 4nm 厚的薄膜，以及一层包含等量 (6,5) 和 (7,5) CNTs 且在沉积前混合均匀的 8nm 厚薄膜。我们还在 ITO 上

通过与上述设备相同的滴铸方式对 4nm 厚的 (6,5) CNTs 薄膜进行了测量 (图 1c)。这些样品中使用的 (6,5) 和 (7,5) CNTs 分别通过剪切力混合和芳香族聚合物进行了纯化。[49, 50]

Supplementary information. 额外的动力学、二维光谱和方程见补充信息 (SI)

Acknowledgements.

声明

- 资金支持: 本工作得到了美国空军科学研究办公室资助的 FA9550-23-1-0181 项目和 NSF CHE- 2314378 项目的资助。Zachary M. Faltz 的工作得到了 Grant No. DGE-2137424 下的 NSF 研究生研究奖学金的支持。
- 竞争利益冲突: Martin Zanni 是 PhaseTech Spectroscopy, Inc. 的共同所有人, 该公司制造的脉冲成形器和二维光谱仪与这里使用的类似。
- 伦理批准和参与同意: N/A
- 出版许可: 不适用
- 数据可用性: 所有数据均可应作者要求提供
- 材料可用性: 不适用
- 代码可用性: 所有数据处理代码均可应作者要求提供
- 作者贡献: 不适用

References

- [1] S. Gunes, H. Neugabauer, and N. Sariciftci, “Conjugated polymer-based organic solar cells,” *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 1324–1338, 2007.
- [2] A. Rao and R. H. Friend, “Harnessing singlet exciton fission to break the shockley – queisser limit,” *Nature Reviews Materials*, vol. 2, no. 11, 2017, ISSN: 2058-8437. DOI: [10.1038/natrevmats.2017.63](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.63).
- [3] M. S. Arnold, J. L. Blackburn, J. J. Crochet, S. K. Doorn, J. G. Duque, A. Mohite, and H. Telg, “Recent developments in the photophysics of single-walled carbon nanotubes for their use as active and passive material elements in thin film photovoltaics,” *Phys Chem Chem Phys*, vol. 15, no. 36, pp. 14 896–918, 2013, ISSN: 1463-9084 (Electronic) 1463-9076 (Linking). DOI: [10.1039/c3cp52752b](https://doi.org/10.1039/c3cp52752b). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23913009>.
- [4] B. Gregg, “Excitonic solar cells,” *J. Phys. Chem. B.*, vol. 107, pp. 4688–4698, 2003.
- [5] K. Feron, W. J. Belcher, C. J. Fell, and P. C. Dastoor, “Organic solar cells: Understanding the role of forster resonance energy transfer,” *Int J Mol Sci*, vol. 13, no. 12, pp. 17 019–47, 2012, ISSN: 1422-0067 (Electronic) 1422-0067 (Linking). DOI: [10.3390/ijms131217019](https://doi.org/10.3390/ijms131217019). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23235328>.
- [6] T. H. Lee, Y. Dong, R. A. Pacalaj, S. Y. Park, W. Xu, J.-S. Kim, and J. R. Durrant, “Organic planar heterojunction solar cells and photodetectors tailored to the exciton diffusion length scale of a non-fullerene acceptor,” *Advanced Functional Materials*, vol. 32, no. 51, 2022, ISSN: 1616-301X 1616-3028. DOI: [10.1002/adfm.202208001](https://doi.org/10.1002/adfm.202208001).
- [7] M. J. Shea, J. Wang, J. T. Flach, M. T. Zanni, and M. S. Arnold, “Less severe processing improves carbon nanotube photovoltaic performance,” *APL Materials*, vol. 6, no. 5, 2018, ISSN: 2166-532X. DOI: [10.1063/1.5026853](https://doi.org/10.1063/1.5026853).
- [8] R. Zeng, L. Zhu, M. Zhang, W. Zhong, G. Zhou, J. Zhuang, T. Hao, Z. Zhou, L. Zhou, N. Hartmann, X. Xue, H. Jing, F. Han, Y. Bai, H. Wu, Z. Tang, Y. Zou, H. Zhu, C. C. Chen, Y. Zhang, and F. Liu, “All-polymer organic solar cells with nano-to-micron hierarchical morphology and large light receiving angle,” *Nat Commun*, vol. 14, no. 1, p. 4148, 2023, ISSN: 2041-1723 (Electronic) 2041-1723 (Linking). DOI: [10.1038/s41467-023-39832-4](https://doi.org/10.1038/s41467-023-39832-4). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/37438377>.
- [9] J. Hu, K. Xu, L. Shen, Q. Wu, G. He, J. Y. Wang, J. Pei, J. Xia, and M. Y. Sfeir, “New insights into the design of conjugated polymers for intramolecular

- singlet fission,” *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, p. 2999, 2018, ISSN: 2041-1723 (Electronic) 2041-1723 (Linking). DOI: [10.1038/s41467-018-05389-w](https://doi.org/10.1038/s41467-018-05389-w). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30065295>.
- [10] A. E. Jailaubekov, A. P. Willard, J. R. Tritsch, W. L. Chan, N. Sai, R. Gearba, L. G. Kaake, K. J. Williams, K. Leung, P. J. Rossky, and X. Y. Zhu, “Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics,” *Nat Mater*, vol. 12, no. 1, pp. 66–73, 2013, ISSN: 1476-4660 (Electronic) 1476-1122 (Linking). DOI: [10.1038/nmat3500](https://doi.org/10.1038/nmat3500). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23223125>.
- [11] H. Ohkita and S. Ito, “Transient absorption spectroscopy of polymer-based thin-film solar cells,” *Polymer*, vol. 52, no. 20, pp. 4397–4417, 2011, ISSN: 00323861. DOI: [10.1016/j.polymer.2011.06.061](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.061).
- [12] N. Gross, C. T. Kuhs, B. Ostovar, W. Y. Chiang, K. S. Wilson, T. S. Volek, Z. M. Faltz, C. C. Carlin, J. A. Dionne, M. T. Zanni, M. Gruebele, S. T. Roberts, S. Link, and C. F. Landes, “Progress and prospects in optical ultrafast microscopy in the visible spectral region: Transient absorption and two-dimensional microscopy,” *J Phys Chem C Nanomater Interfaces*, vol. 127, no. 30, pp. 14 557–14 586, 2023, ISSN: 1932-7447 (Print) 1932-7455 (Electronic) 1932-7447 (Linking). DOI: [10.1021/acs.jpcc.3c02091](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02091). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/37554548>.
- [13] Y. Wan, Z. Guo, T. Zhu, S. Yan, J. Johnson, and L. Huang, “Cooperative singlet and triplet exciton transport in tetracene crystals visualized by ultrafast microscopy,” *Nat Chem*, vol. 7, no. 10, pp. 785–92, 2015, ISSN: 1755-4349 (Electronic) 1755-4330 (Linking). DOI: [10.1038/nchem.2348](https://doi.org/10.1038/nchem.2348). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26391077>.
- [14] A. A. Bakulin, C. Silva, and E. Vella, “Ultrafast spectroscopy with photocurrent detection: Watching excitonic optoelectronic systems at work,” *J Phys Chem Lett*, vol. 7, no. 2, pp. 250–8, 2016, ISSN: 1948-7185 (Electronic) 1948-7185 (Linking). DOI: [10.1021/acs.jpcclett.5b01955](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01955). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26711855>.
- [15] G. Nardin, T. M. Autry, K. L. Silverman, and S. T. Cundiff, “Multidimensional coherent photocurrent spectroscopy of a semiconductor nanostructure,” *Opt Express*, vol. 21, no. 23, pp. 28 617–27, 2013, ISSN: 1094-4087 (Electronic) 1094-4087 (Linking). DOI: [10.1364/OE.21.028617](https://doi.org/10.1364/OE.21.028617). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24514373>.
- [16] L. Bolzonello, F. Bernal-TeXca, L. G. Gerling, J. Ockova, E. Collini, J. Martorell, and N. F. van Hulst, “Photocurrent-detected 2d electronic spectroscopy

- reveals ultrafast hole transfer in operating pm6/y6 organic solar cells,” *J Phys Chem Lett*, vol. 12, no. 16, pp. 3983–3988, 2021, ISSN: 1948-7185 (Electronic) 1948-7185 (Linking). DOI: [10.1021/acs.jpcclett.1c00822](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c00822). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/33877838>.
- [17] K. J. Karki, J. R. Widom, J. Seibt, I. Moody, M. C. Lonergan, T. Pullerits, and A. H. Marcus, “Coherent two-dimensional photocurrent spectroscopy in a pbs quantum dot photocell,” *Nat Commun*, vol. 5, p. 5869, 2014, ISSN: 2041-1723 (Electronic) 2041-1723 (Linking). DOI: [10.1038/ncomms6869](https://doi.org/10.1038/ncomms6869). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25519819>.
- [18] I. Bargigia, E. Gutierrez-Meza, D. A. Valverde-Chavez, S. R. Marques, A. R. Srimath Kandada, and C. Silva, “Identifying incoherent mixing effects in the coherent two-dimensional photocurrent excitation spectra of semiconductors,” *J Chem Phys*, vol. 157, no. 20, p. 204 202, 2022, ISSN: 1089-7690 (Electronic) 0021-9606 (Linking). DOI: [10.1063/5.0121635](https://doi.org/10.1063/5.0121635). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/36456239>.
- [19] P. Gregoire, A. Kandada, E. Vella, R. Leonelli, and C. Silva, “Incoherent population mixing contributions to phase-modulation two-dimensional coherent excitation spectra,” *arXiv*, 2018.
- [20] M. Bruschi, L. Bolzonello, F. Gallina, and B. Fresch, “Unifying nonlinear response and incoherent mixing in action-2d electronic spectroscopy,” *J Phys Chem Lett*, vol. 14, no. 30, pp. 6872–6879, 2023, ISSN: 1948-7185 (Electronic) 1948-7185 (Linking). DOI: [10.1021/acs.jpcclett.3c01670](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c01670). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/37490770>.
- [21] L. Bolzonello, M. Bruschi, B. Fresch, and N. F. van Hulst, “Nonlinear optical spectroscopy of molecular assemblies: What is gained and lost in action detection?” *J Phys Chem Lett*, vol. 14, no. 50, pp. 11 438–11 446, 2023, ISSN: 1948-7185 (Electronic) 1948-7185 (Linking). DOI: [10.1021/acs.jpcclett.3c02824](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c02824). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/38085697>.
- [22] A. Javed, J. Luttig, K. Charvatova, S. E. Sanders, R. Willow, M. Zhang, A. T. Gardiner, P. Maly, and J. P. Ogilvie, “Photosynthetic energy transfer: Missing in action (detected spectroscopy)?” *ArXiv*, 2024.
- [23] Z. M. Faitz, D. Im, C. J. Blackwell, M. S. Arnold, and M. T. Zanni, “A spectrometer design that eliminates incoherent mixing signals in 2d action spectroscopies,” *J Chem Phys*, vol. 161, no. 13, 2024, ISSN: 1089-7690 (Electronic) 0021-9606 (Linking). DOI: [10.1063/5.0229181](https://doi.org/10.1063/5.0229181). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/39361154>.
- [24] K. Charvatova and P. Maly, “Spectro-temporal symmetry in action-detected optical spectroscopy: Highlighting excited-state dynamics in large systems,”

- J Chem Phys*, vol. 162, no. 12, 2025, ISSN: 1089-7690 (Electronic) 0021-9606 (Linking). DOI: [10.1063/5.0255316](https://doi.org/10.1063/5.0255316). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/40162537>.
- [25] R. Saito, “Physics of carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 33, no. 7, 1995.
 - [26] J. Yi, B. Aissa, and M. A. El Khakani, “Ultra-high oxidation resistance of suspended single wall carbon nanotubes grown by an ”all laser” process,” *Nanoscience and Technology*, vol. 7, no. 10, pp. 3394–3399, 2007.
 - [27] K. Mistry, B. Larsen, and J. L. Blackburn, “High-yield dispersions of large-diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes with tunable narrow chirality distributions,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 2231–2239, 2013.
 - [28] J. T. Flach, J. Wang, M. S. Arnold, and M. T. Zanni, “Providing time to transfer: Longer lifetimes lead to improved energy transfer in films of semi-conducting carbon nanotubes,” *J Phys Chem Lett*, vol. 11, no. 15, pp. 6016–6024, 2020, ISSN: 1948-7185 (Electronic) 1948-7185 (Linking). DOI: [10.1021/acs.jpcclett.0c01555](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01555). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32639162>.
 - [29] D. J. Bindl and M. S. Arnold, “Efficient exciton relaxation and charge generation in nearly monochiral (7,5) carbon nanotube/c60 thin-film photovoltaics,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 5, pp. 2390–2395, 2013, ISSN: 1932-7447 1932-7455. DOI: [10.1021/jp310983y](https://doi.org/10.1021/jp310983y).
 - [30] J. J. Crochet, J. G. Duque, J. H. Werner, B. Lounis, L. Cognet, and S. K. Doorn, “Disorder limited exciton transport in colloidal single-wall carbon nanotubes,” *Nano Lett*, vol. 12, no. 10, pp. 5091–6, 2012, ISSN: 1530-6992 (Electronic) 1530-6984 (Linking). DOI: [10.1021/nl301739d](https://doi.org/10.1021/nl301739d). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22985181>.
 - [31] K. Birkmeier, T. Hertel, and A. Hartschuh, “Probing the ultrafast dynamics of excitons in single semiconducting carbon nanotubes,” *Nat Commun*, vol. 13, no. 1, p. 6290, 2022, ISSN: 2041-1723 (Electronic) 2041-1723 (Linking). DOI: [10.1038/s41467-022-33941-2](https://doi.org/10.1038/s41467-022-33941-2). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/36271091>.
 - [32] R. D. Mehlenbacher, T. J. McDonough, M. Grechko, M. Y. Wu, M. S. Arnold, and M. T. Zanni, “Energy transfer pathways in semiconducting carbon nanotubes revealed using two-dimensional white-light spectroscopy,” *Nat Commun*, vol. 6, p. 6732, 2015, ISSN: 2041-1723 (Electronic) 2041-1723 (Linking). DOI: [10.1038/ncomms7732](https://doi.org/10.1038/ncomms7732). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25865487>.

- [33] J. Wang, M. J. Shea, J. T. Flach, T. J. McDonough, A. J. Way, M. T. Zanni, and M. S. Arnold, "Role of defects as exciton quenching sites in carbon nanotube photovoltaics," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 15, pp. 8310–8318, 2017, ISSN: 1932-7447 1932-7455. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b01005](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01005).
- [34] J. Wang, S. R. Peurifoy, M. T. Bender, F. Ng, K.-S. Choi, C. Nuckolls, and M. S. Arnold, "Non-fullerene acceptors for harvesting excitons from semiconducting carbon nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, no. 35, pp. 21 395–21 402, 2019, ISSN: 1932-7447 1932-7455. DOI: [10.1021/acs.jpcc.9b06381](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06381).
- [35] T. F. Hinrichsen, C. C. S. Chan, C. Ma, D. Palecek, A. Gillett, S. Chen, X. Zou, G. Zhang, H. L. Yip, K. S. Wong, R. H. Friend, H. Yan, A. Rao, and P. C. Y. Chow, "Long-lived and disorder-free charge transfer states enable endothermic charge separation in efficient non-fullerene organic solar cells," *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, p. 5617, 2020, ISSN: 2041-1723 (Electronic) 2041-1723 (Linking). DOI: [10.1038/s41467-020-19332-5](https://doi.org/10.1038/s41467-020-19332-5). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/33154367>.
- [36] D. J. Bindl, A. J. Ferguson, M.-Y. Wu, N. Kopidakis, J. L. Blackburn, and M. S. Arnold, "Free carrier generation and recombination in polymer-wrapped semiconducting carbon nanotube films and heterojunctions," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 21, pp. 3550–3559, 2013, ISSN: 1948-7185 1948-7185. DOI: [10.1021/jz401711m](https://doi.org/10.1021/jz401711m).
- [37] R. D. Mehlenbacher, M. Y. Wu, M. Grechko, J. E. Laaser, M. S. Arnold, and M. T. Zanni, "Photoexcitation dynamics of coupled semiconducting carbon nanotube thin films," *Nano Lett*, vol. 13, no. 4, pp. 1495–501, 2013, ISSN: 1530-6992 (Electronic) 1530-6984 (Linking). DOI: [10.1021/nl304591w](https://doi.org/10.1021/nl304591w). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23464618>.
- [38] R. D. Mehlenbacher, J. Wang, N. M. Kearns, M. J. Shea, J. T. Flach, T. J. McDonough, M. Y. Wu, M. S. Arnold, and M. T. Zanni, "Ultrafast exciton hopping observed in bare semiconducting carbon nanotube thin films with two-dimensional white-light spectroscopy," *J Phys Chem Lett*, vol. 7, no. 11, pp. 2024–31, 2016, ISSN: 1948-7185 (Electronic) 1948-7185 (Linking). DOI: [10.1021/acs.jpcclett.6b00650](https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00650). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27182690>.
- [39] M. Grechko, Y. Ye, R. D. Mehlenbacher, T. J. McDonough, M. Y. Wu, R. Jacobberger, M. S. Arnold, and M. T. Zanni, "Diffusion-assisted photoexcitation transfer in coupled semiconducting carbon nanotube thin films," *ACS Nano*, vol. 8, no. 6, pp. 5383–5394, 2014.

- [40] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, and G. Lanzani, “Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes,” *Nature Physics*, vol. 5, no. 1, pp. 54–58, 2008, ISSN: 1745-2473 1745-2481. DOI: [10.1038/nphys1149](https://doi.org/10.1038/nphys1149).
- [41] A. Classen, L. Einsiedler, T. Heumueller, A. Graf, M. Brohmann, F. Berger, S. Kahmann, M. Richter, G. J. Matt, K. Forberich, J. Zaumseil, and C. J. Brabec, “Absence of charge transfer state enables very low losses in solvent:fullerene solar cells,” *Advanced Energy Materials*, vol. 9, no. 1, 2018, ISSN: 1614-6832 1614-6840. DOI: [10.1002/aenm.201801913](https://doi.org/10.1002/aenm.201801913).
- [42] A. Dubietis, G. Tamošauskas, R. Šuminas, V. Jukna, and A. Couairon, “Ultra-fast supercontinuum generation in bulk condensed media,” *Lithuanian Journal of Physics*, vol. 57, no. 3, 2017, ISSN: 2424-3647 1648-8504. DOI: [10.3952/physics.v57i3.3541](https://doi.org/10.3952/physics.v57i3.3541).
- [43] C. M. Daniele Bida and G. Cerullo, “Phase-locked pulses for two-dimensional spectroscopy by a birefringent delay line,” *OPTICS LETTERS*, vol. 37, no. 15, 2012.
- [44] N. M. Kearns, R. D. Mehlenbacher, A. C. Jones, and M. T. Zanni, “Broadband 2d electronic spectrometer using white light and pulse shaping: Noise and signal evaluation at 1 and 100 khz,” *Opt Express*, vol. 25, no. 7, pp. 7869–7883, 2017, ISSN: 1094-4087 (Electronic) 1094-4087 (Linking). DOI: [10.1364/OE.25.007869](https://doi.org/10.1364/OE.25.007869). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28380905>.
- [45] A. C. Jones, M. B. Kunz, I. Tigges-Green, and M. T. Zanni, “Dual spectral phase and diffraction angle compensation of a broadband aom 4-f pulse-shaper for ultrafast spectroscopy,” *Opt Express*, vol. 27, no. 26, pp. 37 236–37 247, 2019, ISSN: 1094-4087 (Electronic) 1094-4087 (Linking). DOI: [10.1364/OE.27.037236](https://doi.org/10.1364/OE.27.037236). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/31878507>.
- [46] S. H. Shim and M. T. Zanni, “How to turn your pump-probe instrument into a multidimensional spectrometer: 2d ir and vis spectroscopies via pulse shaping,” *Phys Chem Chem Phys*, vol. 11, no. 5, pp. 748–61, 2009, ISSN: 1463-9076 (Print) 1463-9084 (Electronic) 1463-9076 (Linking). DOI: [10.1039/b813817f](https://doi.org/10.1039/b813817f). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19290321>.
- [47] P. Hamm and M. T. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2001, ISBN: 978-1-107-00005-6.
- [48] K. Delong, R. Trebino, and D. Kane, “Comparison of ultrashort-pulse frequency-resolved-optical-gating traces for three common beam geometries,” *J, Opt. Soc. Am. B.*, vol. 11, no. 9, pp. 1595–1608, 1994.

- [49] A. Nish, J. Y. Hwang, J. Doig, and R. J. Nicholas, “Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers,” *Nat Nanotechnol*, vol. 2, no. 10, pp. 640–6, 2007, issn: 1748-3395 (Electronic) 1748-3387 (Linking). DOI: [10.1038/nnano.2007.290](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.290). [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18654390>.
- [50] A. Graf, Y. Zakharko, S. P. Schießl, C. Backes, M. Pfohl, B. S. Flavel, and J. Zaumseil, “Large scale, selective dispersion of long single-walled carbon nanotubes with high photoluminescence quantum yield by shear force mixing,” *Carbon*, vol. 105, pp. 593–599, 2016, issn: 00086223. DOI: [10.1016/j.carbon.2016.05.002](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.002).