

“薄膜即是界面，界面即是薄膜”：二维有机半导体晶体的研究进展

裴梦皎¹, 李雅婷¹, 鲁婷婷¹, 张博睿², 王杭之³, 李 眇^{1*}, 施 豪^{1†}

1. 南京大学电子科学与工程学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京, 210093

2. 南京师范大学附属中学, 南京, 210003

3. 南京市金陵中学, 南京, 210005

摘要: 自首次于聚乙炔发现导电现象以来, 具有共轭结构的有机半导体材料种类丰富多样、制备工艺简捷低耗、以及优异的机械柔性等特点, 在“后硅时代”中有望以先进光电子设备展现其广阔前景, 因而多年来备受学界和产业界的瞩目。如何进一步阐明有机半导体中结构和性能之间的关系, 探索电荷载流子微观动力学行为, 构筑高性能、新功能的有机光电子器件, 是当下有机电子学领域的前沿核心问题, 也是保证其持续发展的基石。近年来, 二维有机半导体晶体材料在秉持高度有序的分子排列与极低的杂质缺陷浓度等优点的同时, 更是以“薄膜即是界面、界面即是薄膜”为帆, 克服传统体材料在研究与应用中的瓶颈, 为揭示材料构性关系及其中基本物理过程提供了良好的平台, 也是实现多样化的新型有机光电子器件的理想材料, 有望为微纳电子领域带来新一轮变革。本文从二维有机半导体晶体的制备工艺、电荷载流子微观动力学行为, 再到新型器件的光电功能应用等方面, 综述了最新研究进展, 做出总结和展望, 并提出目前面临的挑战及未来研究方向, 旨在为进一步深入理论研究, 结合有机材料与先进技术, 推动有机电子学的发展提供有益帮助。

关键词: 二维有机半导体; 电荷输运; 构性关系; 器件物理; 高性能有机光电子器件

中图分类号: TN304.5 文献标识码: A

DOI: 10.13725/j.cnki.pip.2021.01.001

目 录

I. 引言	2	C. 二维体系下的载流子输运	12
II. 二维有机半导体的制备工艺	3	1. 二维有机半导体中的构性关系	13
III. 二维有机半导体中电荷载流子微观动力学行为	7	2. 分子层精度的载流子输运调控	15
A. 有机半导体中的载流子	7	3. 二维体系中的库伦相互作用	17
B. 载流子输运理论	8	IV. 二维有机半导体的功能应用	19
1. 能带输运	8	A. 晶体管及其阵列	19
2. Marcus 电荷转移模型	9	B. 气体传感器	22
3. 量子核隧穿模型	10	C. 铁电存储器	23
4. 局域态模型	11	D. 光电探测器	25
5. 能带结构的影响	12	E. 神经形态及仿生应用	26
Received date: 2020-11-10		V. 总结与展望	27
*E-mail: yli@nju.edu.cn		致 谢	28
†E-mail: yshi@nju.edu.cn		参考文献	28
		附录	32
		A. 载流子迁移率的测量	32
		1. 飞行时间法	32
		2. 有机场效应晶体管法	32
		3. 空间电荷限制电流法	33

4. 瞬态电致发光法	33
5. 其他方法	33
B. 有机场效应晶体管中接触电阻的测量	34
1. 转移曲线法	34
2. 四探针法	35
3. Y 函数法	35
4. 开尔文探针力显微镜法	35
C. 缩略语	36
参考文献	36

I. 引言

自 1947 年美国贝尔实验室基于锗成功制备出首个具有放大器功能的晶体管以来，以硅材料为主的半导体技术与工业很快取代了之前的真空电子管，至今已深刻影响现代社会与人类活动。与此同时，科学家们也致力于探索新材料以实现更低制备成本、功能更多样的新型光电子器件。上世纪七十年代，Heeger、MacDiarmid、Shirakawa（白川英树）三位科学家于聚乙炔中发现显著导电现象，打破了人们对聚合物是绝缘体的固有认识，因此获得 2000 年诺贝尔化学奖。在具有共轭结构的有机半导体材料中， π 电子分布会根据原子间的相互作用而改变，电子通过共轭体系传递。历经多年发展，有机半导体材料已成功实现多种光电子器件^[1-14]，器件性能也在不断提高，例如有机场效应晶体管的电荷载流子迁移率在近四十年中实现了近八个数量级的增进^[15-46]，也已达到非晶硅的水平（图 1）。

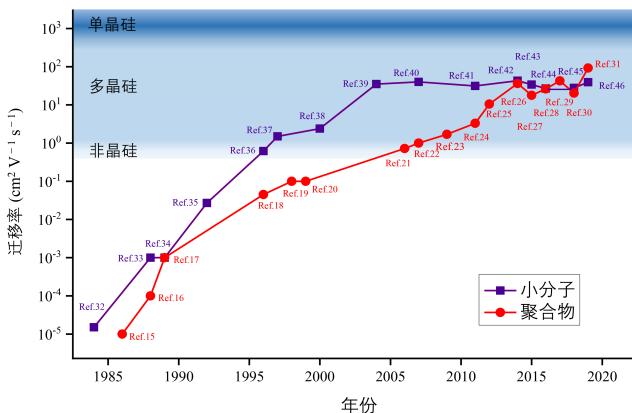


图 1. 有机半导体的载流子迁移率发展趋势图。

为了有机电子学的可持续发展，我们必须全面理解有机半导体晶体中电荷载流子微观动力学行为，阐明结构和性质的关系，提出并完善相关运输模型，进而构筑高性能、新功能的有机光电子器件。值得注意的是，在诸多有机电子器件中，电荷载流子的微观动力学行为均发生在界面上，如场效应晶体管中半导体/绝缘层界面的载流子输运过程及金属/半导体界面上的电荷注入，对有机电子器件界面物理的准确理解将促进新型器件的合理设计及应用。然而，传统有机半导体薄膜的厚度至少在数十纳米以上，使得界面置于薄膜之下，一些常用的光学或电学表征手段（如基于同步加速器的高分辨率紫外光电子能谱和扫描开尔文探针显微镜），无法在准确地提取材料本征特性的同时，又反映出实际器件中各个界面的真实情况，因而难以以为器件物理的研究及功能应用的推动提供可靠数据。此外，不可避免地存在着层间屏蔽效应严重限制载流子的场效应调制过程。因此，限于传统体材料，“薄膜”与“界面”二者彼此独立且矛盾，源于此而来的却是涉及多个关键科学问题而难以克服的瓶颈。近年来，大面积范围内具有均匀连续的少层分子结构的二维有机半导体晶体以“薄膜即是界面、界面即是薄膜”的新理念将矛盾的双方融于一体^[47-49]。

“二维”的概念始于以石墨烯为代表的少层原子晶体材料，而二维有机半导体晶体在秉持近乎完美的分子堆积结构与极低的杂质缺陷浓度的同时，更是有利于对器件功能界面直接表征、倚其超薄结构特性将不同界面功能耦合，因而是系统地理解构性关系、实现新型有机光电子器件的理想材料，对于有机电子学的发展具有重要意义。此外，二维有机半导体晶体有效地消除了三维体薄膜中普遍存在的层间屏蔽效应，展现出可以分子层精度调控的电荷载流子微观动力学行为。在二维维度极限下，电荷载流子被有效限制在靠近界面的几个分子层内，我们可以综合考虑晶体周围介质的静电性质、有机半导体的分子排列以及各界面的相互作用^[50-52]，在分子尺度上调控并研究电荷载流子微观动力学性质。

我们在本文中对二维有机半导体晶体及其最新进展进行了全面的概述。首先，我们介绍了近年来二维有机半导体晶体的制备工艺，总结晶体生长过程中的关键影响因素，为实现高性能二维有机半导体的大面积制备及图案化提供可靠技术参考。第二，我们概述了现有的有机半导体中电荷输运模型及理论，包括能

带输运、Marcus 电荷转移模型、量子核隧穿模型以及各种局域态模型。在此基础上，我们深入讨论了在二维体系中，有机半导体独特的电荷载流子微观动力学行为，包括二维有机半导体中的构性关系，分子层精度的载流子输运调控以及二维体系中的库伦相互作用。第三，我们介绍了基于二维有机半导体的高性能晶体管、集成电路及其在气体传感、信息存储、光电子器件、神经形态及仿生等领域的应用。最后，我们对二维有机半导体晶体的研究进行了总结和展望。这篇综述旨在帮助即将进入有机电子学领域的研究者们对基础知识和国内外的最新研究成果及其应用价值有一个初步认识，提出目前存在的主要问题，展望今后的发展趋势及前景，为进一步深入基础研究和推动有机电子学的发展提供有益帮助。

II. 二维有机半导体的制备工艺

在固体状态下，有机半导体材料理论上的单分子轨道能量和重组能参数与电荷输运关系并不大，晶体结构在很大程度上决定了材料的电离势、电子亲和力、极化能以及转移积分等关键参数。一般来说，晶体中的结构缺陷、无序和杂质将会通过产生浅陷阱及深陷阱的方式对材料的能级和电荷输运行为产生巨大影响。另一方面，用同样的方法从同一批半导体中制备出的晶体结构也存在着很大的差异，表现出不同的陷阱态密度和带尾等。因此，通过进一步开发可靠高效的晶体制备技术来加强对晶体生长的结构控制，获得大面积、均匀一致且分子排列高度有序的有机半导体晶体不仅是构筑高性能器件的材料基础，也是进一步理解电荷载流子微观动力学行为的良好平台。近年来，研究者们提出了许多面向单分子层或少数分子层的高质量大尺寸二维有机半导体的制备技术（图 2）。除了物理气相沉积（PVD，见附录 1）^[53]、化学气相沉积（CVD）^[54]等气相制备方法，这些 π -共轭有机物在多种有机溶剂中的良好溶解性和良好的自组装行为，特别适合于通过溶液法高效制备高性能超薄二维有机晶体，如旋涂^[55-60]、滴注^[61-63]、溶液外延生长^[49]、浸涂^[64-68]、笔写^[69,70]、喷墨打印^[41]、溶液剪切^[71]等液相沉积方法^[72]。在多种多样的薄膜制备工艺中，晶体的聚集度、结晶度和晶粒度等晶体组装动力学的关键参数都对外部条件非常敏感，从而影

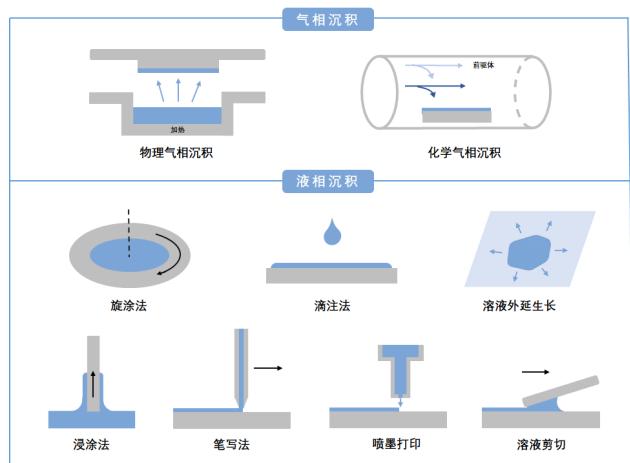


图 2. 二维有机半导体的制备技术。

响二维有机半导体的最终形态。在这一部分中，我们总结了液相制备工艺中的溶剂、浓度、温度以及生长界面这几个关键参数对薄膜生长过程的影响，这将有助于指导二维有机半导体生长并推动其功能应用。

在溶液法制备过程中，溶液浓度可影响成核和生长速率，进而影响分子间相互作用及其对应的堆积方式。低成核密度在与高生长速率共同作用时，可以有效地降低晶界密度从而实现大尺寸晶畴的生长。在制备二维有机半导体晶体时，薄膜的厚度可以通过调节溶液浓度来精确控制。2011 年，江浪团队首次制备出毫米级尺寸的二维有机半导体晶体^[73]，它的厚度只有一个分子层（3.5 nm），具有完美的长程有序的结晶特性。他们采用工艺简单高效的溶液滴注法，通过改变 1,4-双((5'-己基2,2'-二噻吩-5-基)乙炔基)苯（HTEB）的浓度，在非晶态的任意衬底（Si、SiO₂、石英甚至水表面）上，制备出厚度在 3.5~14.5 nm（对应于 1~4 层分子）的二维有机半导体晶体（图 3(a)）。此外，当单层 HTEB 薄膜作为有机场效应晶体管的导电沟道时，器件依然展现出 $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率（与非晶硅相当）。这直接证明了单层有机半导体分子足以作为场效应晶体管中高质量的导电沟道，为构建高性能有机场效应晶体管及有机集成电路提供了坚实的技术基础。

在液相自组装过程中，当分子与分子之间的相互作用比溶剂与分子的相互作用更强时，就会发生分子聚集，而溶剂与分子相互作用的强度取决于溶剂种类，一般可分为良溶剂和反溶剂。典型的良溶剂是

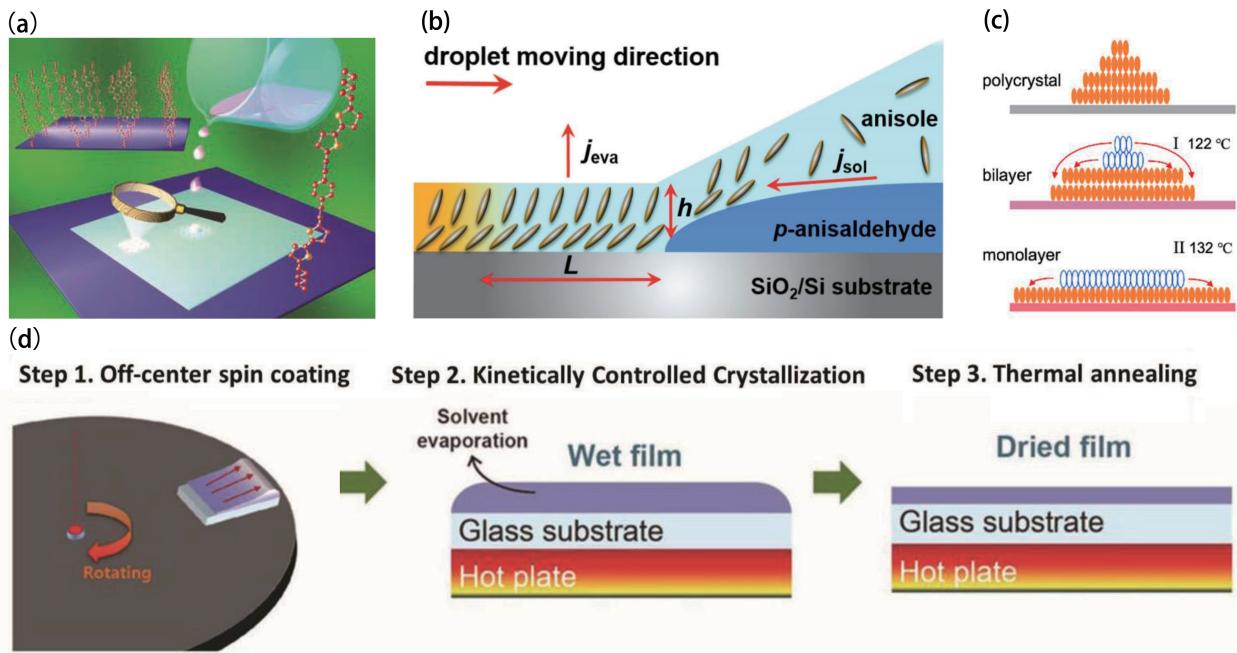


图 3. 浓度、溶剂、温度对二维有机半导体生长的影响。(a) HTEB 的分子结构, 以及在硅衬底上通过溶液滴注法制备 HTEB 薄膜的原理图^[73]。(b) 基于咖啡环效应的二维有机半导体晶体制备过程中溶液的流动示意图^[48]。(c) 用热诱导自组装方法制备 C₈-BTBT 晶体薄膜的示意图: 在不同温度下多晶薄膜转变为双层和单层薄膜^[75]。(d) KCC 方法中三个步骤的示意图: i) 偏心旋涂, ii) KCC 工艺, iii) 热退火^[76]。

苯类试剂, 如甲苯、氯苯和二氯苯, 而反溶剂包括甲醇、水和乙醇。其中, 反溶剂具有弱的分子-溶剂相互作用, 这有助于分子聚集从而促进结晶^[74]。通过使用“反溶剂”可增加气体/溶液界面的结晶驱动力, 提高气体/溶液界面处的横向生长速率。例如, 2011 年 Minemawari 等人开发了一种将反溶剂结晶技术与喷墨打印相结合的方法来制备高结晶度的二维有机半导体^[41]。研究人员使用 1,2-二氯苯 (DCB) 作为良溶剂, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为“反溶剂”, 控制溶质在气液界面上形成非常均匀的单晶或多晶薄膜, 印刷出高质量的 2,7-二辛基 [1] 苯并噻吩 [3,2-b] [1] 苯并噻吩 (C₈-BTBT) 单晶薄膜。这些高质量薄膜构建的有机场效应晶体管的平均载流子迁移率高达 $16.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。这种印刷技术展现出将高性能单晶半导体器件应用于大面积柔性电子设备的广阔前景。在后来的研究中, 李昀团队在反溶剂辅助结晶技术的基础上, 提出了基于咖啡环效应的二维有机半导体晶体的制备方法 (图 3(b))^[48]。在 SiO₂/Si 衬底上, 良溶剂处于反溶剂上方, 在溶液边缘附近为 C₈-BTBT 分子提供了理想的高速结晶位置。特别地, 大面积双

层 C₈-BTBT 分子薄膜具有原子级的平整度以及高度均一的单晶特性。基于制备的薄膜, 场效应晶体管的平均载流子迁移率和最大载流子迁移率分别为 4.8 和 $13.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 展示了二维有机分子晶体在低成本、大面积和高性能电子器件中的巨大潜力。

衬底温度可以改变分子与衬底之间的相互作用, 进而影响分子热力学行为。李昀团队利用分子-衬底界面上的范德华相互作用, 通过调节退火温度, 以自组装的方式精确地控制多晶薄膜的形貌, 在毫米尺寸的区域上制备出层数可控的单双层二维有机半导体晶体 (图 3(c))^[75]。从分子动力学角度看, 由于上层分子的热力学稳定性低于底层分子, 单层 C₈-BTBT 比双层薄膜更容易制备。基于双层分子薄膜的有机场效应晶体管展现出优良的电学性能, 最大迁移率为 $12.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。此外, 单层膜可以作为界面分子模板来构建具有良好双极性输运行为的异质结。这种通过界面相互作用高效地将分子-衬底界面性质控制在二维极限的形态控制策略, 为低成本、高性能的电子器件应用提供了新的可能。

对于薄膜的后处理, 热退火是一种简单而高效

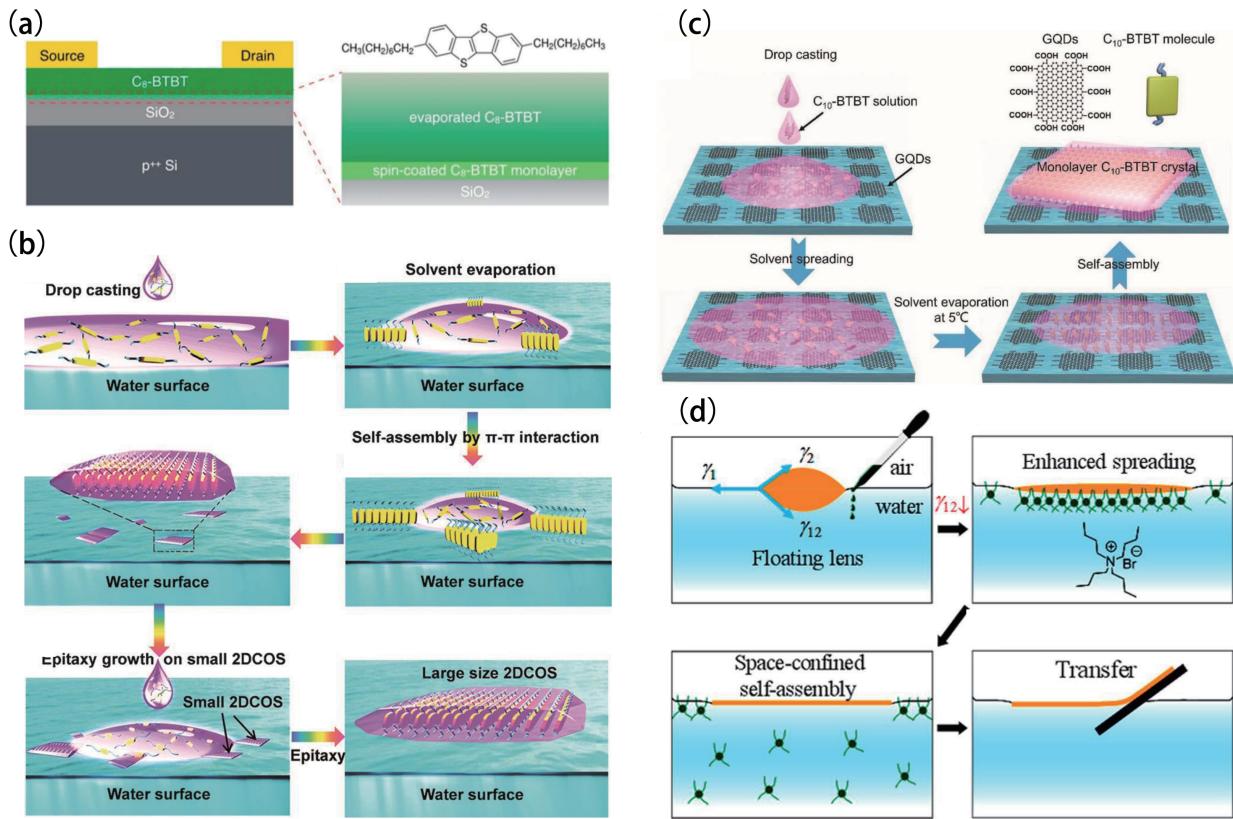


图 4. 生长界面对二维有机半导体生长的影响。(a) 以旋涂的单层 C₈-BTBT 薄膜为半导体模板层的底栅顶接触结构晶体管, 以及 C₈-BTBT 的分子结构示意图^[79]。(b) 通过溶液外延法生长大面积二维有机半导体的示意图^[49]。(c) GQDs 诱导的单层有机晶体在溶液表面自组装过程的示意图^[80]。(d) 水面上有机半导体的二维空间受限生长以及薄膜转移的示意图^[81]。

的方法, 适当的温度可以提高气相沉积或旋涂的薄膜的结晶度。热退火过程可以给分子提供能量, 诱导薄膜中有机分子通过自组装重组, 从而扩大单晶畴。大多数已报道的溶剂蒸汽退火是在室温下进行的。近期, Dong-Yu Kim 团队报道了一种在亚稳态下通过动态控制结晶 (KCC) 来调控 n 型共轭聚合物薄膜形貌的有效方法 (图 3(d))^[76]。沉积过程分如下三个阶段进行: i) 偏心旋涂过程中, 利用离心力 (单向施加在整个基板上) 沿径向对齐聚合物链, 导致亚稳态的有机半导体薄膜未完全固化; ii) 随后分别在 25、60、80、100、120 和 150°C 的温度下对聚合物薄膜样品进行 KCC 处理, 以调节从亚稳态到固态的凝固速率, 获得具有大晶粒尺寸和分子排列高度有序的有机半导体薄膜; iii) 最后对聚合物样品进行热退火以提高薄膜结晶度。通过 KCC 方法, 该 n 型有机半导体的电子迁移率显著提高到了

$3.43 \pm 0.39 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 与基于自然干燥薄膜的器件相比提高了近两个数量级。在此基础上, 研究者们提出了一个由溶剂蒸发速率决定的亚稳态到固态的相变模型, 并建立了固化速率与薄膜中聚合物晶畴尺寸之间的关系, 使人们对共轭聚合物的结晶过程有了更为准确的理解。在有机电子器件的构建中, 该技术可广泛应用于基于溶液法制备的聚合物半导体薄膜的形貌优化。一般来说, 在溶剂气相退火的过程中, 预先沉积的薄膜部分溶解在溶剂蒸汽中并重组以增加晶粒尺寸, 这可以有效防止有机半导体的热损伤。此外, Kemerink 团队针对有机半导体薄膜中的由水渗透进纳米孔洞而引起的陷阱, 使用溶剂退火的方法使半导体层致密化^[77], 从而去除这些与水有关的陷阱, 且无需考虑它们的能级。因此, 这种溶剂退火方法为实现无陷阱的有机半导体薄膜及耐水器件的制备提供了可靠的技术基础。

在液相制备工艺中，衬底可分为两类：固体衬底（如硅）和液体衬底（如水）。对于固体衬底，表面张力和粗糙度是显著影响结晶过程并决定其组装形态的关键参数。20世纪70年代，研究表明功能分子在介质表面的自组装是构筑有机电子器件的一种有效方法，使用这种自组装单分子膜（SAMs）被认为是改变表面粗糙度和润湿性以影响结晶过程的一种有效的表面改性策略。例如，陈国梁团队采用三氯（苯乙基）硅烷（PTS）自组装单分子膜对 SiO_2 衬底进行改性，增加了衬底的表面能，减小了接触角，从而使基片具有亲水性从而有效提高薄膜的结晶度^[78]。将高度结晶的毫米级尺寸的单层分子膜作为模板，在其顶部热沉积另一层薄的2,9-二癸基-二萘并[2,3-*b*:2',3'-*f*]噻吩并[3,2-*b*]噻吩（C₁₀-DNTT）层（10 nm）。在模板与上层分子界面相互作用的帮助下，蒸镀的上层薄膜延续了溶液剪切层的单晶优点，显示出与下方模板层完全相同的晶体取向。基于类似的界面模板效应，李昀团队采用反溶剂辅助旋涂法制备了大面积均匀的高度结晶的有机单分子C₈-BTBT薄膜，并将其作为介电层和热蒸发半导体层之间的模板层（图4(a)）^[79]。预先沉积的单分子晶体膜显著提高了上层薄膜的结晶度，基于这些高质量半导体薄膜的晶体管表现出全面优化的器件性能，其中载流子迁移率大幅提高至 $11.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。此外，研究人员构筑了图案化晶体管阵列，获得 $7.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的平均迁移率。这些界面模板效应将溶液法与真空气相沉积法有效结合起来，为实现低成本、高性能、大面积的有机电子器件提供了新途径。

对于液体衬底，胡文平团队报道了一种简单通用且高效的溶液外延法^[49]。该方法可以制备出厘米级尺寸的二维有机半导体，并且可以有效地将其转移到任意衬底上。该法包括两个关键过程：首先将几十微升的溶液滴在水面上，它会通过表面张力迅速扩散到整个水面，此时有机半导体的分子开始聚集，并通过强大的 $\pi-\pi$ 分子相互作用演化成微米尺寸的二维有机半导体；然后，研究者们以此作为种子晶体，在其上滴下新的溶液，使小的二维有机半导体外延生长，最终得到尺寸为1 mm甚至超过1 cm的二维有机半导体晶体，其厚度仅为几个分子层（图4(b)）。他们以九种不同分子结构的有机半导体为例，证明了该方法对二维有机半导体生长具有普适性。基于高质量二维有机半导体的有机场效应晶体管均展现出

良好的性能，为构建大规模、结构新颖、性能优良的二维有机半导体器件提供了一条便捷的途径。此外，揭建胜团队在溶液外延生长过程中引入石墨烯量子点（GQDs）^[80]，GQDs与有机分子之间的 π 重叠相互作用可以有效地降低有机分子的成核能，并提供粘结力来促进分子组装。此外，通过调节GQDs溶液的pH值可以有效控制有机溶液的扩散面积，最终获得了厘米级尺寸且具有高度有序分子排列的高质量2,7-二癸基-苯并噻吩并苯并噻吩（C₁₀-BTBT）单晶（图4(c)）。这种调控 π -共轭有机材料紧密堆积和有序组装的生长方法，可以大幅度提升薄膜的结晶度和电荷迁移率，对其他多种典型半导体聚合物也同样适用^[82]，在大规模高性能有机功能电路的构建方面具有极高的应用价值。

在过去的几十年里，表面活性剂对于半导体生长界面的辅助自组装作用也陆续被证实。通常，表面活性剂（如十二烷基硫酸钠（SDS）、十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）和四丁基溴化铵（TBAB）等）的分子结构具有两性：一端为亲水基团，另一端为疏水基团，少量的加入能有效改变其溶液体系的界面状态，从而增加溶液在衬底上的扩散面积。表面活性剂限制了分子在垂直于层状平面的方向上的扩散，这实际上为大面积连续均匀的二维有机半导体的生长提供了有效的二维空间限制。在近期的研究中，李荣金团队通过调节表面活性剂TBAB浓度来控制水溶液体系的界面张力^[81]，使溶液的扩散面积增加数十倍，也能实现有机分子晶体的二维空间受限生长，另外，漂浮在水面上的亚微米尺寸的二维有机半导体可以很容易地转移到任意衬底上（图4(d)）。同样的，为了扩大超薄晶体的铺展面积，胡文平团队在甲苯溶液中加入表面活性剂全氟辛酸钠^[83]，通过调节表面张力和粘度来控制溶液在液体表面的扩散，成功获得了大面积单层二维有机半导体。

随着对二维有机半导体生长过程中关键参数的理解更加深入全面，各类快速、高效、低成本的气相及液相制备技术不断涌现，研究者们基于大面积高质量且分子排列高度有序的二维有机薄膜成功获得了晶体管性能的全面提高，如载流子迁移率、接触电阻等关键参数，我们在附录中也简要介绍了这些器件参数的常用提取方式。

III. 二维有机半导体中电荷载流子微观动力学行为

制备方法的不断优化与创新为科学研究提供了坚实的材料基础，自高质量二维有机晶态薄膜出现以来，对于有机半导体材料中的电荷载流子微观动力学行为的理论研究也在不断推进。在这一章中，我们首先回顾了有机半导体领域中最初的理论模型，并且选取了其中具有代表性的几种理论去描述其中载流子独特的微观行为，如孤子、极化子的形成等等。随着新的实验现象的不断发现，研究者们针对不同的材料体系总结归纳适用条件，在经典理论的基础上进行修正和改进使模型更加完善。值得注意的是，对于具有超薄结构极限的二维有机半导体晶体而言，载流子输运被有效地限制在靠近界面的几个分子层中，因而界面效应等外界因素的影响可以被直观地反应在载流子的微观动力学行为中。薄膜即是界面，界面即是薄膜，基于二维有机半导体的器件表现出在传统体薄膜器件中观察不到的独特电学和光学性质，为直接验证猜想假设以及更准确地描述载流子微观行为提供了有力的工具。

A. 有机半导体中的载流子

聚乙炔是最早合成的导电聚合物。1973年，Shirakawa 等人首次合成出具有银白色金属光泽的聚乙炔薄膜^[84]，后来通过电子显微镜观察到薄膜是由无规则取向的细丝组成^[85]，而每根细丝都是由许多 $(CH)_x$ 链规则排列组成，因此聚乙炔细丝的结晶度很高^[86]。同一条 $(CH)_x$ 链中的相邻碳原子通过共价键组合，耦合作用很强，而链与链之间的耦合类似分子晶体，非常微弱，因此电子基本只在同一条链上运动，所以聚乙炔是准一维体系。1977年，Shirakawa, MacDiarmid 和 Heeger 合作发现了掺杂后的聚乙炔可以从绝缘体变成良导体^[87]，这颠覆了人们一贯的想法：高聚物是不导电的。于是，这掀起了人们对聚乙炔导电现象（本征态具有绝缘性而掺杂后发生半导体-金属相转变）的研究热潮。根据 Peierls 不稳定性理论，一维聚乙炔由于第一能带半满，其等距离的原子排布具有不稳定性，所以原子会发生位移而使体系能量降低，这使得聚乙炔中新的晶格周期变为原来的两倍，此时两个靠近的原子会组成一个新的原胞，也就是二聚化过程。

该过程产生了新的第一布里渊区，其边界与费米面重合，从而在费米面处产生新的能隙，此时第一能带完全填满，因此一维聚乙炔在低温或者常温状态呈现出不导电特性。另外，在一维体系中，第一布里渊区的边界和费米面都为两点，二者有可能重合，但在二维或三维体系中，第一布里渊区边界只能和费米面相切或相交，不能重合。因此，虽然聚乙炔和碱金属都只有一个导电价电子，但是空间维度的差异性决定了三维结构的碱金属是良导体，而一维聚乙炔是绝缘体。对于掺杂后的聚乙炔，施主杂质可以提供电子进入导带形成电子载流子，受主杂质可以吸收价带中的电子形成空穴载流子，因此，掺杂后的聚乙炔可以转变为导体。

随后，在掺杂的反式聚乙炔中，人们发现在较低的掺杂浓度范围内（小于6%），聚乙炔具有较高电导但磁化率为零^[88-90]。这说明该状态下聚乙炔中已经出现了大量载流子，但由于它们没有自旋，这些载流子并不是电子或空穴，这难以通过传统的半导体理论进行解释。1979年，苏武沛，Schrieffer 和 Heeger 三人提出了 SSH 模型^[91]，他们认为反式聚乙炔中的最低激发态是存在于导带和价带之间的孤子-反孤子对。在 SSH 模型中，通过计算整个体系的哈密顿量（包括电子和晶格原子），可以进一步求出 Peierls 相变后原子位移、能隙大小、能量降低等数值，以及聚乙炔二聚化前后的电子能谱。从该电子能谱中可以发现，反式聚乙炔中存在着两种能量相等的二聚化基态，正是这种二度简并的基态使得反式聚乙炔中可以形成孤子。孤子状态是通过将价带和导带各减少的“半个状态”共同移至能隙中央形成的。另外，中性孤子不带电，自旋为 $1/2$ ；带电孤子的电荷为 $\pm e$ 而自旋为零（图 5(a)），孤子这种独特的导电和自旋特征可以较好地解释上述实验现象。

但是，研究者在研究孤子时发现求解 SSH 模型哈密顿量的薛定谔方程不能得到解析公式，只能得到相应的数值，这给研究孤子的性质带来了不便。因此，1980年，中国学者留玉兰、日本学者 Takayama 和 Maki 在分立晶格的 SSH 模型哈密顿量的基础上创建了连续介质近似下的哈密顿量，被称为 TLM 模型哈密顿量^[92]。这个模型框架下，就可以解析得到聚乙炔受激发后载流子的具体形式，并且不仅限于孤子解，还发现了比孤子对激发能更低的载流子，即极化子。

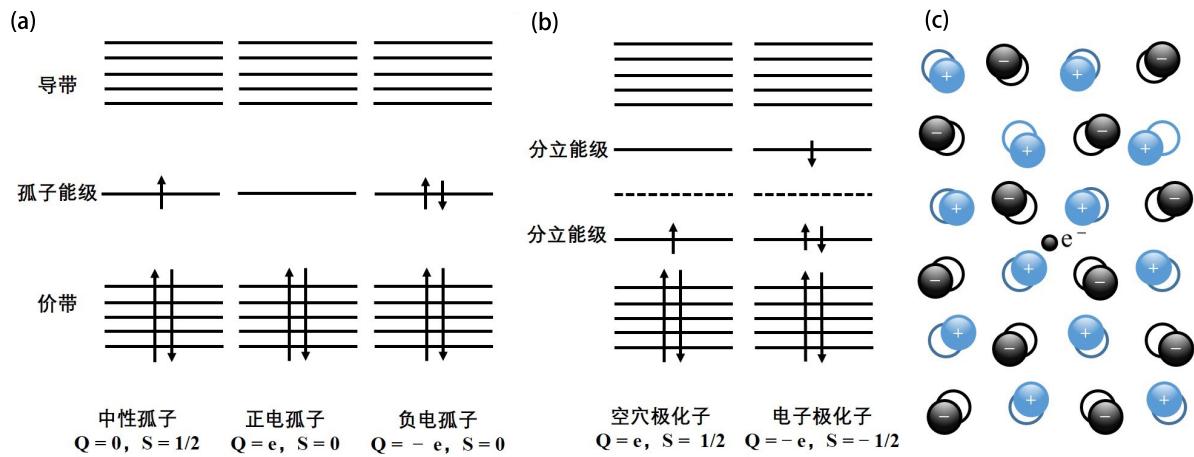


图 5. 二维有机半导体中的载流子。(a) 反式聚乙炔中孤子的电子能谱。(b) 反式聚乙炔中极化子的电子能谱。(c) 分子晶体或极性半导体中的极化子。

图 5(b) 是反式聚乙炔中极化子的电子能谱, 极化子具有电荷 $\pm e$, 自旋为 $\pm 1/2$, 所以它在运动时也是一种载流子, 并且具有正常的电荷-自旋关系。这就可以解释反式聚乙炔磁化率中的又一现象: 当掺杂浓度低于 1% 时, 体系仍然是存在一定自旋的, 说明此时出现的是极化子^[88]。只有当杂质浓度大于 1% 时, 自旋才消失, 此时才可以对应于上述孤子。

在固体物理中, 电子与晶格的相互作用使得晶格发生局部畸变, 电子在局部畸变势场中可以形成定域的束缚态。电子及其周围的晶格畸变共同构成了一个准粒子, 统称为极化子^[93]。极化子一般适用于分子晶体或极性半导体等有机晶态半导体, 在这类材料中极化子可以看作体系的载流子(图 5(c))。在极性半导体中, 如果极化子的屏蔽效率不高, 电荷与极化作用产生的静电相互作用很强, 则在低温下可以形成极化子, 在这种情况下, 使用 Fröhlich 哈密顿量描述电荷与极性声子的相互作用。Fröhlich 假设极化子的空间扩展比固体的晶格常数大(连续介质近似), 导出载流子与纵光学声子之间相互作用的场论哈密顿量^[94]。Feynman 又在 Fröhlich 的研究基础上提出了 Feynman 路径积分, 给出了极化子弱耦合和强耦合的精确极限^[95,96]。由于 Fröhlich 哈密顿量包括连续近似和长程力, 所以通常使用“Fröhlich 极化子”或者“大极化子”来描述。目前, 二维体系中的电子-声子相互作用和极化子效应也备受关注, 二维极化子模型中电子被限制在二维平面内, 通过 Fröhlich 相互作用与三

维声子气体作用, 这可以通过修正 V_k 的 Fröhlich 哈密顿量来描述^[97]。

在分子晶体中, 电荷与分子振动的相互作用很强, 它被其自激原子(离子)位移场局域在与晶格常数相当的区域内, 连续介质近似不再适用, 需要用晶体模型处理极化子问题, 因此提出了“小极化子”的概念, 通常称为 Holstein 极化子^[98,99]。由于有机半导体中弱的分子间范德华相互作用力, 分子间振动更加强烈, 使得分子间电子耦合受到的扰动更大, 而具有较强的非局域电子-声子耦合, 因此在 Holstein 模型中加入了 Peierls 项来同时考虑局域和非局域的电子-声子耦合^[100]。

B. 载流子输运理论

目前, 对于有机半导体中载流子微观行为的描述仍然存在争议, 分子结构、晶体性质和温度等因素都会影响载流子的输运^[101-109], 但没有一个确定的输运理论来统一不同的载流子微观动力学行为, 通常使用的模型有能带模型、跃迁模型和极化子模型。这一节将重点介绍能带输运、Marcus 电荷转移模型、局域态模型以及能带结构的影响等关键理论。

1. 能带输运

在无机半导体中, 原子以强共价键结合, 载流子可以在离域的能带中输运。当晶体中的载流子运动

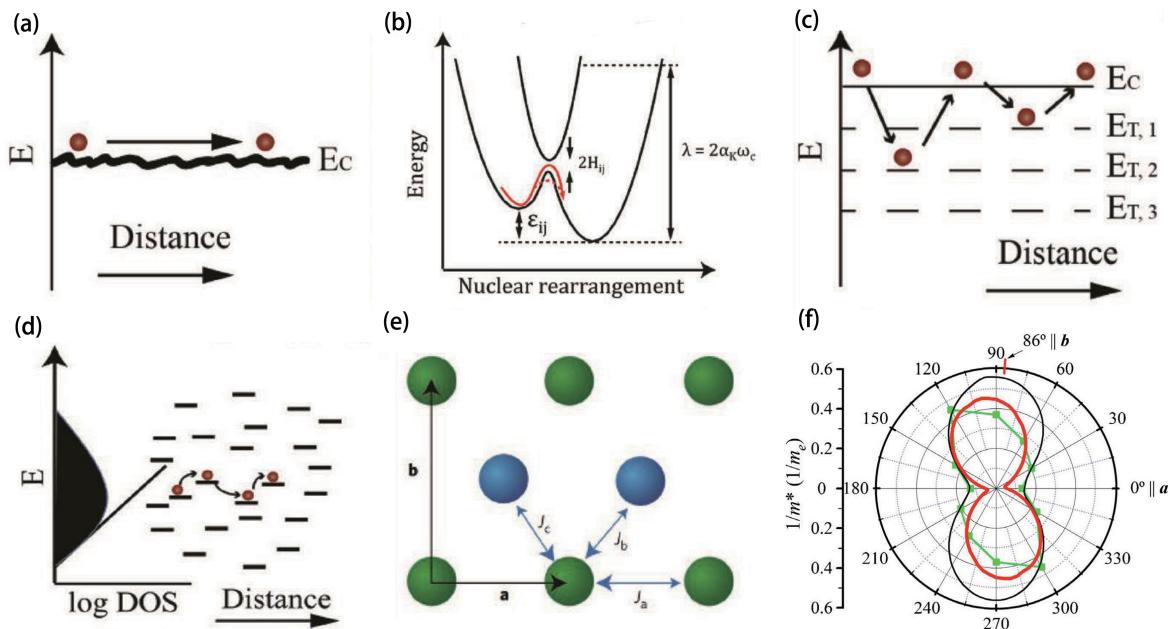


图 6. 载流子输运理论。(a) 类能带传输模型。(b) 红色实线代表 Marcus 电荷转移模型，红色虚线代表量子核隧穿模型。(c) 多重陷阱捕获与释放模型。(d) 可变程跃迁模型。(e) 瞬态局域化模型^[101]。(f) 并五苯薄膜空穴有效质量的倒数 $1/m^*$ 值。红线：实验数据；黑线：单晶理论的数据；绿色方块：在 300 K 温度下，假设各向同性散射，从场效应迁移率中得到的数据^[115]。

时，晶格振动或声子缺陷不可避免，将杂质散射或晶格振动作为微扰，用波尔兹曼输运方程描述载流子输运，就可以得到离域的能带模型^[108,110]。但是由于有机半导体中的分子是由弱范德华力结合在一起，载流子的平均自由程甚至会小于分子间距离，导致电子的带宽很小，难以扩展到离域的能带，因此在有机半导体中，能带模型一般只适用于低温下有序排列的有机分子晶体，这种高度有序的有机分子晶体中也存在离域的载流子，因此可以观察到类能带输运（图 6(a)）^[111-114]，例如具有高迁移率的有机小分子半导体并五苯。

当考虑核运动的作用时，在低温极限下 ($T \rightarrow 0$)，没有缺陷结构的载流子波函数保持离域，由于每个分子上只有一小部分电荷，所以分子的形变很小。电荷通过晶格传播，携带着周围分子的变形，电荷和电荷引起的晶格形变之间的耦合形成极化子^[116,117]。此时极化子是离域的，它的输运类似于能带内的载流子输运，因此低温下有机半导体中的极化子态可以用极化子带输运来描述^[118]。极化子带理论包含局域电子-声子耦合，但忽略了非局域电子-声子耦合；当温度升高时，非局域电子-声子耦合导致极化子带变窄，载流子

的有效质量增大，迁移率降低；随着温度的进一步升高，极化子带的宽度逐渐消失，载流子的有效质量变得无限大，以至于电荷的平均自由程与分子间距离相当，此时离域的极化子带输运不再适用，因此在高温下把有机半导体中的极化子载流子描述为局域在单个分子上更为准确^[119]。

2. Marcus 电荷转移模型

在无序的有机材料中，半经典的能带理论无法囊括由较大的分子运动引起的量子局域效应，极化子带输运中由温度升高导致的热运动和低频模式的非局域电子-声子耦合也可能会导致电荷的局域化^[120]。因此，这些半经典的能带理论都不再适用于描述无序有机半导体中的电荷输运。在这种情况下，有机半导体中电荷在局域态之间跃迁输运的模型开始广泛应用。电荷跃迁理论中，载流子局域在势阱中，需要通过热激发来克服势垒，因此跃迁输运是热激活的，其过程可以通过蒙特卡罗模拟来描述，其中一个重要参数是局域位点之间的电荷转移速率，这里主要用 Miller-Abrahams 模型和 Marcus 理论来描述。

Miller-Abrahams 模型主要是面向高度无序的非晶有机半导体，适用于弱电子-声子耦合和低温区的情况 [119,121,122]，此时不考虑极化子效应，可以得到电荷在两个位点间的转移速率 k 为：

$$k = k_0 e^{-2\gamma\Delta R_{ij}} e^{-\Delta\epsilon_{ij}/k_B T} \\ = k_0 e^{-2\gamma\Delta R_{ij}} \begin{cases} e^{\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{k_B T}}, & \epsilon_j \geq \epsilon_i \\ 1, & \epsilon_j < \epsilon_i \end{cases} \quad (1)$$

其中 k_0 是声子振动频率， γ 是逆局域化半径， ΔR_{ij} 是位点间距， ϵ_i 和 ϵ_j 是位点 i 和 j 的能量， ϵ_{ij} 是位点 i 和 j 之间的能量差， k_B 和 T 分别是玻耳兹曼常数和绝对温度。基于 Miller-Abrahams 电荷转移速率，Bässler 又提出了高斯无序模型来描述类高斯分布的局域态之间的纯跃迁运输 [123,124]。

但是在无序程度较低的单晶或多晶有机半导体中，强电子-声子耦合将导致电荷自陷，并随着相关的分子形变而进一步影响相邻分子，从而产生更大的势垒，所以在描述无序的有机半导体中的跃迁运输行为时，我们需要综合考虑极化效应和重组能。上世纪五十年代 Marcus 提出有关溶液中电荷转移的理论，并成功预测了很多实验中的电子转移过程，瑞典皇家科学院为了表彰 Marcus 在创立和发展电子转移理论中的贡献，授予他 1992 年的诺贝尔化学奖。2002 年，Brédas 等人首次提出使用 Marcus 半经典理论来描述有机半导体中的载流子运输 [125]。Marcus 理论假设电荷载流子完全局域在一个分子上，跃迁时是从一个分子到另一个分子顺序跳跃，初始的振动态服从玻尔兹曼分布（图 6(b)）。通过采用简谐振子近似来描述核运动，根据费米黄金定则可以算出电荷跃迁速率，在高温近似 ($k_B T \gg \omega$) 下就得到了经典 Marcus 方程 [126-129]：

$$k = \frac{J^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (2)$$

其中 ω_j 和 \bar{n}_j 分别是频率和第 j 个振动模的占据数， S_j 是代表局域电子-声子耦合的相应 Huang-Rhys 因子。

式中， J 为电荷转移积分， λ 为重整合能， $\Delta G^0 = \epsilon_j - \epsilon_i$ 是总的吉布斯自由能变化量，公式 (2) 适用于非绝热区的电荷转移，并且如果电荷转移过程发生在同种分子间， ΔG^0 为零（驱动力为零）。

同时，Holstein 在研究基于小极化子跃迁运动时也得到了类似的结果 [98,99]，在耦合作用强于电荷转移积分的小极化子跃迁机理中，假定 $\Delta G^0 = 0$ ，用非绝热极限来描述小极化子理论，在高温近似下，将电子项作为微扰处理，得到电荷转移速率为：

$$k_{\text{pol}} = \frac{J^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{2E_{\text{hop}} k_B T}} \exp \left(-\frac{E_{\text{pol}}}{2k_B T} \right) \quad (3)$$

式中， E_{hop} 为极化子结合能，当电荷局域在一个分子上时，极化子结合能约为重组能的一半 ($E_{\text{hop}} = \lambda/2$)，此时得到的电荷转移速率与 Marcus 方程一致。

3. 量子核隧穿模型

当温度接近绝对零度时，Marcus 公式中的热激活转移速率消失，另外对于有机共轭分子，与电荷转移最相关的振动模式是碳-碳键伸缩振动的高频模式 ($\omega \gg k_B T$)，此时，Marcus 转移速率的高温近似失效，因此 Marcus 理论的半经典处理不再适用于有机半导体。为了全面地了解有机半导体中的电荷运输，需要考虑量子力学中的所有振动模式，提出了量子核隧穿 (QNT) 模型 [130-135]。如图 6(b) 所示，QNT 模型假设电荷通过隧穿非对称偏置的双量子阱进行跃迁，使用量子核隧穿效应对 Marcus 理论进行修正 [126,130]，在位移谐振子近似下，电荷转移速率可以表示为：

$$k = \frac{|J|^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ it\omega_F - \sum_j S_j [(2\bar{n}_j + 1) - \bar{n}_j e^{-i\omega_j t} - (\bar{n}_j + 1) e^{i\omega_j t}] \right\} \quad (4)$$

在极化子运输的背景下，Emin 提出了极化子量子隧穿的概念 [136]，在电子-声子强耦合和高温极限的情

况下，应用短时近似 $\exp(i\omega t) = 1 + i\omega t + (i\omega t)^2/2$ ，得到电荷转移速率公式与经典的 Marcus 方程一致。Marcus 电荷转移模型和修正后的 QNT 模型的描述都包含由电荷与局部环境之间的耦合而产生的极化效应和重组能^[131,137,138]，适用于无序程度较低的单晶或多晶半导体。

4. 局域态模型

有机半导体具有弱键合、易退化和缺陷多等特点，体系中的电子态容易受到环境的影响，产生无序，通常不随时间变化的是静态无序^[139]，随时间变化的是动态无序。系统中能量结构的无序程度主要由静态或结构因素决定，包括结构的结晶度和相邻分子间的电子耦合，而电荷离域的程度受动态或外部因素的影响，如晶格振动、散射机制和缺陷或陷阱的性质。由于无序有机半导体材料存在能量和空间上的无序性，体系不存在平移对称性，只能用局域态模型来描述载流子输运^[140-142]。

a. 多重陷阱捕获与释放模型

对于多晶有机半导体，引入了多重陷阱捕获与释放模型 (MTR) 来描述高导电区与局部结构无序相关的缺陷共存的情况（图 6(c)）^[110,123]。在这种情况下，有机半导体中存在的缺陷会导致离域的能带带边附近出现局域态能级，载流子输运时会被存在于禁带中的局域态束缚，导致输运受到阻碍。MTR 理论假设缺陷态高度局域，载流子到达陷阱位点时会以约为1的概率被立即捕获，如果局域态能级距离导带或价带的边缘只有几个 $k_B T$ ，则为浅缺陷能级，被束缚的载流子可通过热激发得到释放，并继续迁移，得到的迁移率随温度升高而增大：

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_t/k_B T) \quad (5)$$

其中 μ_0 为离域的能带迁移率， E_t 为热活化能，若存在单个缺陷能级， E_t 对应于缺陷能级到离域的能带带边的距离。如果局域态能级距离导带或价带的边缘大于几个 $k_B T$ ，此时为深缺陷能级，束缚在此类缺陷中的电荷不能通过热激发得到释放。当温度足够高时，载流子的有效迁移率等于其本征迁移率，因此高温区电荷展现出本征输运行为，迁移率随温度上升而下降。

b. 可变程跃迁模型

在无序程度更高的多晶或非晶有机半导体中，能量的无序性会导致不同的局域态具有能量差异，载流子在局域态之间的跳跃会吸收或释放能量，这种电荷输运模式可以用 Mott 在 1968 年提出的可变程跃迁模型 (VRH) 来描述（图 6(d)）^[119,143]。当温度足够高时，电荷很容易克服能量差跳跃到最近邻位点，而当温度很低时，电荷跳跃到距离较远但能量差较小的位点的概率更大，因此这种电荷跃迁模型被称为可变程跃迁。此外，由于跳跃引起的能量变化以声子的形式存在，VRH 也被称为由声子诱导的跃迁。VRH 模型假设电荷通过局域态之间的声子辅助隧穿进行跃迁，跃迁的几率取决于位点能量和跃迁距离，在三维体系中得到的导电率 σ 随温度变化的关系如下所示：

$$\sigma \propto \exp[-(T_1/T)^{1/4}] \quad (6)$$

其中 $T_1 = 128/9\pi b^3 N_F k_B$ ， b 为局域态的尺寸大小， N_F 为费米能级处的态密度，在此基础上得到的迁移率随温度变化的关系为： $\mu \propto T^{-1/4}$ 。类似地，在 d 维空间中，式中的 $1/4$ 用 $1/(d+1)$ 替代，因此，当讨论二维材料中电荷的可变程跃迁时，得到迁移率随温度变化的关系为： $\mu \propto T^{-1/3}$ 。

c. 瞬态局域化模型

在范德华力结合的有机单晶或多晶半导体中，电荷输运理论的一个重要进展是理解分子间振动或波动引起的动态无序。有机晶体半导体的迁移率在室温附近受到剧烈的热分子运动的限制，大振幅热分子运动的存在导致不完美的晶体排列和偏离周期性的布洛赫态，这是载流子动态无序的主要来源。强无序系统中的波函数会在比分子振荡周期更短的时间尺度上产生量子局域化，强烈地限制载流子扩散，这无法用电子-声子散射的半经典玻尔兹曼理论描述电荷输运，以上这种量子局域化被称为瞬态局域化 (TL)，可以用 TL 模型来描述（图 6(e)）^[120]。

存在慢分子运动的情况下，系统保留了静态无序的一些重要特征，其中静态无序的局域化长度被视为动态无序下的初始局域化长度。利用 Bubble 近似，可以描述 TL 模型中同时存在的扩展的“带状”载流子和非相干激发：在低温下，当热分子无序很小时，输运基本上是由带状载流子控制的；随着温度的升高，

非相干态逐渐占据主导。弛豫时间近似 (RTA) 提供了一种有效的方法来计算迁移率：

$$\mu_{\text{RTA}} = \frac{e}{k_B T} \frac{L^2(\tau_{\text{in}})}{2\tau_{\text{in}}} \quad (7)$$

其中 τ_{in} 是分子间运动的时间尺度, $L(\tau_{\text{in}})$ 代表瞬态局域化长度, 它随着温度的升高而降低, 因为随着温度升高, 热分子无序增加, 载流子越来越局域化。存在瞬态局域化时的迁移率比半经典载流子的迁移率低得多, 因为大的分子量导致大的 τ_{in} , 并且在室温下较大的热分子无序导致短的 $L(\tau_{\text{in}})$, 这两种效应都导致了低的载流子迁移率。

5. 能带结构的影响

有机半导体中不同的分子堆积方式会改变能带结构, 能带结构又会影响载流子的输运, 虽然目前这方面的研究还较少, 但探索有机半导体能带结构对电荷载流子微观动力学行为的影响对于全面理解电荷输运有很大意义。

2007 年, Koller 团队制备了单轴取向的六联苯分子晶体膜^[144], 通过角分辨光电子能谱研究了共轭有机分子的能带结构, 在各个方向上不同的能带结构可以反映分子晶体的晶格周期、分子构象以及分子堆积方式, 并且发现通过控制薄膜生长, 可以直接确定 π 共轭体系的能带结构。此外有工作表明, 即使电荷被晶格振动散射, 能带结构也会对室温下的载流子输运产生影响。例如 Koch 等人利用紫外光电子能谱发现了石墨上多晶型并五苯薄膜随温度变化的能带分散^[145], Sakamoto 团队也通过光电发射实验发现了并五苯薄膜中较大的能带分散^[146]。之后 Hatch 团队在铋衬底上生长了 40 nm 并五苯薄膜^[115], 由于半导体层足够厚, 可以完全抑制衬底的光电发射特征, 因此得到的能带分散结果相比于 Sakamoto 团队的结果更加精确。由于有机半导体中的电子性质与最高占据分子轨道 (HOMO) 密切相关, 研究者们通过角分辨光电子能谱测定了 HOMO 衍生带 (低结合能带 HOMO1 和高结合能带 HOMO2) 的能带分散, 验证了能带结构会受到不同晶型分子晶体的不同堆积方式的强烈影响。研究者们还发现空穴有效质量 m^* 有很强的各向异性 (图 6(f)), m^* 的 k 值依赖性表明: 即使在室温下, 能带结构对迁移率也有很大的影响。因此, 分子堆积方式会影响电子的能带结构, 实验中发现的 HOMO 能

级的分散有可能会引入声子辅助的跃迁机制, 为全面研究载流子输运机制提供新的思路。

上述几种不同的电荷输运模型从机理上说差别很大, 但是相互之间又有着紧密的关联和递进, 需要仔细考虑在不同温度、电场条件下有机半导体材料的重组能、转移积分、电声耦合等微观参数的变化。在大部分实验中, 研究者们采用测量迁移率和温度的关系来宏观地判定适用哪些输运模型或机理, 通常可以区分为类能带输运和跃迁输运。在类能带输运中, 迁移率随着温度的降低而增大, 满足下列幂指数关系^[120,123]:

$$\mu \propto T^{-n} \quad (8)$$

具体来说, 随着温度的降低, 声子被逐渐冻结了, 导致载流子-声子散射减弱, 从而使迁移率增大。在强耦合的单晶或多晶有机半导体中, 电荷通常遵循跃迁或 MTR 模型输运, 热能促使载流子越过势垒或从缺陷态过渡到类能带输运, 从而辅助载流子输运, 利用 Marcus 公式, 结合爱因斯坦关系和电荷扩散系数, 得到的迁移率服从阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 定理, 随着温度的升高而升高, 属于热激活行为^[123]:

$$\mu \sim \exp(-\Delta E_a/k_B T) \quad (9)$$

而极化子模型则包含了跃迁和能带输运两种温度依赖关系。

C. 二维体系下的载流子输运

我们可以观察到, 在上述的理论研究中, 研究者们也致力于使用具有低杂质和缺陷态密度、无晶界且分子排列高度有序的高质量有机单晶来提取材料的本征输运特性。随着研究浪潮中实验与理论的相辅相成, 人们对于电荷载流子微观动力学行为的研究已经有了很大的进展。然而, 这些理论或模型均是基于材料本身的, 而在实际构筑高性能电子器件时, 界面效应等外界因素的影响不可忽略, 尤其是在依靠弱范德华力结合的有机半导体晶体中, 材料的性质对外部条件非常敏感。即使消除了杂质、缺陷等因素的影响, 传统体晶中不可避免地存在着层间屏蔽效应, 无法直接观测到各个关键界面特性对电荷载流子微观动力学行为的影响, 阻碍了微观动力学理论的进一步发展, 无法建立一个将高质量有机晶体与高性能电子器件

紧密结合的微观动力学模型。作为一类新型的功能电子材料，二维有机半导体晶体已被证明可以通过精确构筑分子堆积来调控电荷输运与接触特性。在这种二维体系下，靠近界面的几个分子层即为载流子输运沟道，同时，层间屏蔽等尺寸限制效应也可以被有效地避免，界面即是薄膜，薄膜即是界面。因此，想要准确地研究材料的构性关系、实现分子层精度的载流子输运调控以及更加直接地验证库伦相互作用等关键的输运影响因素，我们更加关注具有精确层定义的结构可调的高质量二维有机半导体晶体。

1. 二维有机半导体中的构性关系

有机场效应晶体管中的电荷输运通常只发生在界面附近的几个分子层内，而在由传统体薄膜构建的晶体管器件中，各界面对电荷输运的调控作用会因沟道上方厚的半导体层而削弱，因此高质量的二维有机半导体晶体由于其本征的超薄结构而成为探究材料结构与性质之间关系及电荷载流子微观动力学行为的理想材料。

Vissenberg-Matters 模型曾指出，导电沟道中的载流子密度会随与有机半导体/绝缘层界面距离的增大而快速降低^[143]。在之后的研究中，人们发现有机半导体/绝缘层界面上第一层二维有机半导体作为电荷输运沟道对整体的电学特性起着关键的作用，而其他上层二维有机半导体则作为旁路来输运电荷。2010年，Biscarini 团队通过对并五苯沉积进行实时的原位电学测量，发现在第一个分子层覆盖时，沟道中开始产生电流，并根据分子生长模式的不同，在 2~7 个分子层厚度时电流达到饱和^[147]。这一发现促使人们进一步思考分子层数与电荷输运的相关性，2016 年，王欣然团队首次在纯净的高质量二维有机单晶下，以分子层精度精确地探索了有机半导体的电荷输运问题

（图 7(a)）^[50]。他们采用范德华外延生长法在六方氮化硼衬底上制备了高度有序的单层至四层并五苯单晶，发现第一导电层中以跃迁输运为主，而在双层及以上的导电层中则转变为类能带输运。在第一导电层中，由于界面范德华相互作用对分子堆积的调制作用最为显著，使得分子倾斜排列，从而改变了键合态的空间分布，分子轨道仅沿 *b* 轴延伸了五个分子，空穴离域程度较小，在两个方向上表现为不连续和局域化，因此第一导电层以跃迁输运为主。而在第二导电

层中，结构调制的作用变得很微弱，分子轨道水平重叠，*a* 轴和 *b* 轴的状态密度可以完全扩展，从而形成类能带输运。这完全符合在实验中观察到的低温下两层器件的迁移率随着温度降低而升高的现象。此外，在三层器件中，研究人员观察到与两层器件相同的输运行为，室温下的场效应迁移率约为 $2\sim3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，器件也表现出类能带输运模式。这证实了在并五苯薄膜中，双层分子晶体（约 3 nm）即可达到场效应晶体管迁移率的饱和，这是因为衬底对分子堆积和电荷输运的调制在两层以上已经可以忽略不计，这种小的饱和厚度也是高质量层状二维有机半导体晶体的一个独特优势。该工作首次在二维尺度下直接观测到分子堆积方式与电荷输运性质之间的关系，为今后基于二维有机半导体的基础研究及器件应用打下了坚实的基础。

在二维有机半导体中，具有不同分子层数的晶体展现出不同的分子堆积方式，这除了会影响载流子迁移率随温度变化的趋势，导致不同的输运模式，也会对电荷转移积分产生影响，从而影响载流子迁移率对无序的敏感度。在以范德华力结合的有机半导体中，热振动及其引起的动态无序在很大程度上决定了电荷输运特性，尤其在低缺陷态密度的高质量二维有机晶体中，电子波函数离域不再受静态电荷陷阱的限制，而是受动态无序的限制，动态无序会导致载流子的局域化。如前所述，研究者们一般采用 RTA 近似下的 TL 模型来描述动态无序下的电荷输运，其中瞬态局域化长度 $L(\tau_{in})$ 很大程度上决定了迁移率的数值，Fratini 团队通过球面映射得到了高迁移率二维有机分子半导体的瞬态局域化长度图（图 7(b)）^[148]。在球面瞬态局域化长度图中，我们可以观察到对于所有的方位角，降低约 20% 的动态无序度都会使迁移率增加 1.5~2 倍。研究人员还发现迁移率随动态无序呈幂指数下降^[152]：

$$\mu \propto (\sigma/J)^{-\nu} \quad (10)$$

这里的 σ 代表总的热能量无序， ν 由半导体材料性质决定。因此提高迁移率的方法集中在抑制热能量无序 σ 和增加转移积分 J 这两个方面。前者主要是由特定的振动模式主导的，可以通过分子设计的方式来降低这些特定振动模式对热无序的贡献；对后者而言，通过调整分子堆积方式可以增加分子轨道重叠，从而增加 J ，改善器件性能。

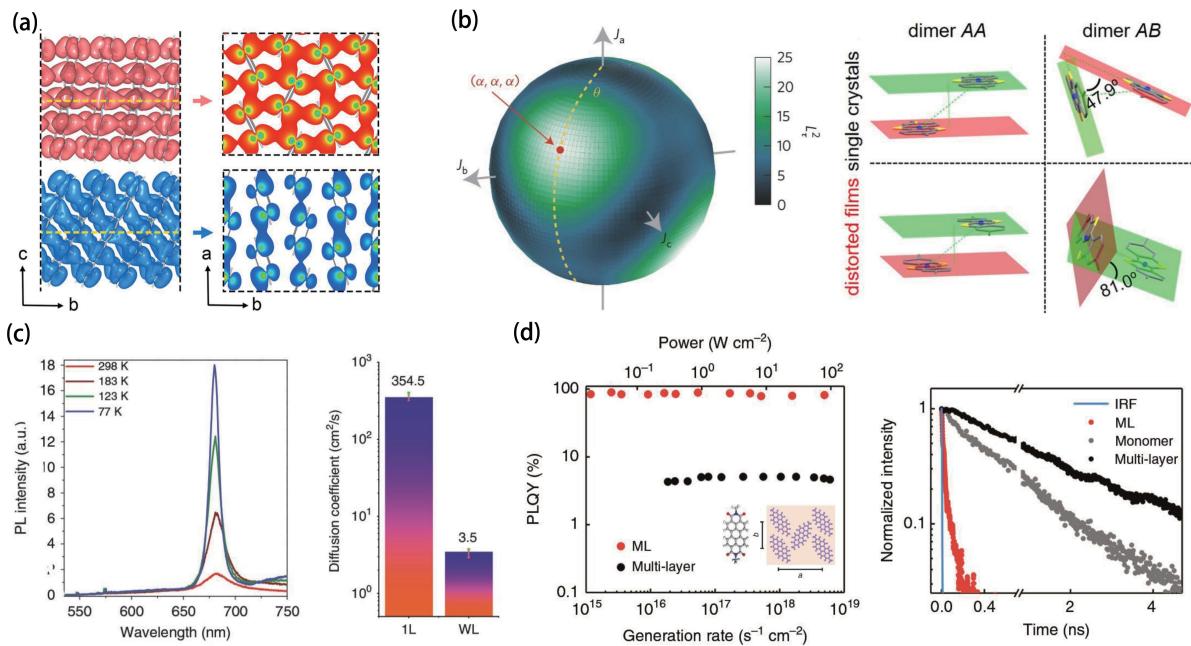


图 7. 二维有机半导体中的构性关系。(a) 第一和第二导电层中分子间成键状态的分子轨道示意图^[50]。(b) 由转移积分确定的球面瞬态局域化长度图^[148]，以及单晶和非平衡薄膜中 C₈-BTBT 分子在二聚体 AA 和 AB 中的相对分子旋转^[149]。(c) 在不同温度下单层并五苯分子的光致发光光谱，在约 680 nm 处的尖峰（称为 Frenkel 激子发射）随着温度的降低大幅上升，以及在 77 K 时浸润层和单层样品的扩散系数，误差线代表多个样品中数据的变化范围^[150]。(d) 单层和多层 Me-PTCDI 分子的光致发光量子产率，其中插图为在六方氮化硼衬底上单层 Me-PTCDI 分子的面内分子排列，以及单层、多层 Me-PTCDI 和旋涂 Me-PTCDI 单体的光致发光寿命^[151]。

此外，能带结构的各向异性程度也是影响电荷输运的重要参数^[148]，它与不同键方向上转移积分的相对值有关，决定了载流子输运对无序的敏感度。在瞬态局域化长度图中，各向同性分布且符号乘积为正的转移积分模式对动态无序的敏感度最低，局域化长度更大，材料具有最大的载流子迁移率。传统的多晶半导体具有随机排列的晶向，并且晶粒尺寸远小于器件维度，因此基于有机多晶半导体的器件常常表现出各向同性的电荷输运特性^[153]。而有机单晶的平移对称性和纯净度往往要大于多晶半导体^[41]，所以在基于有机单晶的晶体管器件中，通常可以获得更高的迁移率，载流子则表现出各向异性输运^[2,154-156]，不利于获得最大的载流子迁移率。根据瞬态局域化长度图的结果，在有机单晶半导体中实现相邻分子间的各向同性转移积分可以有效降低载流子对热无序的敏感性，进一步提高载流子的迁移率。已经有研究通过分子旋转调节轨道重叠性质从而成功实现了分子半导体中的各向同性转移积分^[157,158]，然而对高质量有机单晶的转移积分的有效调节依然存在挑战。李

昀团队采用刷涂法在高质量的二维 C₈-BTBT 非平衡薄膜中实现了可调节的分子堆积（主要体现为分子转动），成功地将传统二维有机晶体中的各向异性载流子输运转变为各向同性输运^[149]，显著改善了电荷的输运特性（图 7(b)）。通过对比单晶器件，研究者们发现在畸变的 C₈-BTBT 薄膜中，二聚体 AA 方向上（ a 轴）的转移积分 J_{AA} 略微降低，而 AB 方向上（ ab 平面）的转移积分 J_{AB} 显著增加， a 轴和 ab 平面上相对平衡的电荷转移促进了有效的二维输运，为载流子输运提供了更有效的途径，使其对动态无序和结构缺陷的敏感度降低，导致了更高效的电荷输运。而单晶中的电荷输运基本上只沿 a 轴方向进行的，电荷很容易受到缺陷和无序的阻碍，输运效率较低。因此得到的畸变 C₈-BTBT 薄膜中的载流子迁移率高达 $21.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，比基于单晶器件的迁移率高出三倍。此外，与单晶薄膜相比，非平衡薄膜中二聚体 AB 上的分子间夹角从 47.9° 增加到了 81.0° ，所以 C₈-BTBT 分子尺度上的畸变主要体现为在二聚体 AB 中相邻分子之间的分子旋转，这也是 J_{AB} 显著增加的

主要原因。因此，分子旋转使得畸变的 C₈-BTBT 薄膜实现了近似各向同性的转移积分，电荷从单晶中的准一维输运转变为非平衡薄膜中的二维输运，极大地提高了载流子迁移率，这种方法还适用于具有人字型分子堆积的可溶性有机半导体。此外，迁移率还会随着分子间距离的增加而增加，但考虑到电子耦合随距离呈幂指数衰减的趋势，我们还需考虑分子间距离和电子耦合强度的平衡^[159]。

更引人注目的是，通过调整二维有机半导体的分子堆积还可以得到分子 J 聚集，这是研究激子载流子的输运特性、探究材料的光电特性以及实现高性能光电器件优异的良好平台。由于二维材料中的库伦屏蔽效应很弱，激子被电子和空穴之间的库伦吸引力紧密束缚，其结合能可以超过数百毫电子伏特，比体晶材料和量子阱结构高出 2~3 个数量级，物理特性优异。与二维原子晶体（如过渡金属双盐化物）不同，具有二维层状结构的分子晶体可以容纳独特的 Frenkel 激子，控制光激发的 Frenkel 激子会局域在单个分子中，由于激子的局域性和绝缘层的低介电常数，分子晶体中的偶极-偶极相互作用会很强，同时分子自陷也将被有效抑制，从而有望实现相干激子的长程快速输运。卢岳瑞团队通过外延生长高质量单层并五苯分子，首次在没有任何光学腔的二维有机晶体中观察到由分子堆积方式导致的激子在相干态之间的“超输运”^[150]，验证了离域 Frenkel 激子可以改善光学特性。在二维极限下，单层的并五苯与最下面的 H 聚集的浸润层不同，它所呈现出的 J 聚集使相干激子在超过 135 个的分子上离域，该数值远远大于其他有机薄膜中几个分子的离域距离，有助于增强振子强度从而实现长程激子输运。因此可以观察到来自 Frenkel 激子的尖锐且强烈的超辐射发射，研究者们在室温下测得迄今最高的激子扩散系数 346.9 cm² s⁻¹，充分证实了 Frenkel 激子的相干离域超辐射（图 7(c)）。这种宏观尺度上观察到的激子“超输运”表明二维有机晶体在量子极限上可以实现超强的光与物质相互作用，在未来高速量子计算器和快速有机发光二极管等光电器件领域有很大的发展潜力。

在二萘嵌苯衍生物 Me-PTCDI 中，单层薄膜的分子排列可以有效保证强偶极相互作用和弱电子耦合，是实现长程分子 J 聚集的理想材料。基于范德华外延生长的单层 Me-PTCDI 分子 J 聚集体，王欣然团队进

一步研究了其独特的光学性质^[151]。在这种二维结构下，由于偶极子间强相互作用以及几乎完全被消除的电荷转移过程，光激发主要由 Frenkel 激子相干离域的波函数控制，这导致了光跃迁偶极矩的净增强。因此激子在共振时表现出大的振子强度，单层分子的共振吸收超过了 30%，光致发光量子产率甚至接近 100%，通过对振子强度、激子能量和谱线宽度进行温度依赖性测试，研究者们证明这种振子强度的增加来自于 Frenkel 激子的超辐射发射（图 7(d)）。此外，基于这种长程且高效的激子输运，由单层 Me-PTCDI 分子构建的发光器件的工作速度超过了 30 GHz，表明在电注入下强大的激子超辐射有望实现下一代超快片上光通信，为高性能光电器件开辟了新的发展途径。

因此，超薄的二维有机半导体具有本征输运特征和独特的激子特性，有助于深入理解分子堆积方式对电荷输运模型、载流子迁移率和材料光学特性的影响。另外，由于高度有序的二维有机晶体可以有效排除材料中陷阱的影响，有利于深入研究界面效应及其他影响载流子迁移率的非理想因素。综合考虑这些因素，有望在分子层精度上实现载流子的调控，为制备高性能的多功能器件奠定良好的理论基础。

2. 分子层精度的载流子输运调控

对有机半导体构性关系的理解为在分子尺度上有效调控载流子输运提供了良好的基础，基于二维有机半导体晶体，实现分子层精度的载流子输运调控是优化器件性能的有效方法。在前面第二章中已经提到，界面在很大程度上影响着高质量二维有机半导体制备技术的选择、薄膜形貌以及分子堆积方式。同样地，在探究有机半导体在实际器件中应用时的电荷输运特性时，界面效应也是不可避免的考虑因素，需要研究者们进行全面的评估。在半导体/绝缘层界面，由于有机场效应晶体管的导电沟道位于有机半导体靠近绝缘层界面的几个分子层内，并且晶体管中的栅绝缘层材料通常是极性介质，因此绝缘层的电学性质及其与有机半导体晶体之间的极化作用对电荷载流子微观动力学行为有显著影响。Kirova 团队研究了有机分子晶体与极性介质界面的极化作用^[160]，奠定了半导体/绝缘层界面极化子理论的基础。实验发现，分子晶体中自由电子与介质表面极性声子的库仑相互作用会导致载流子的自陷，其结合能高到足以形成强耦合极化子，

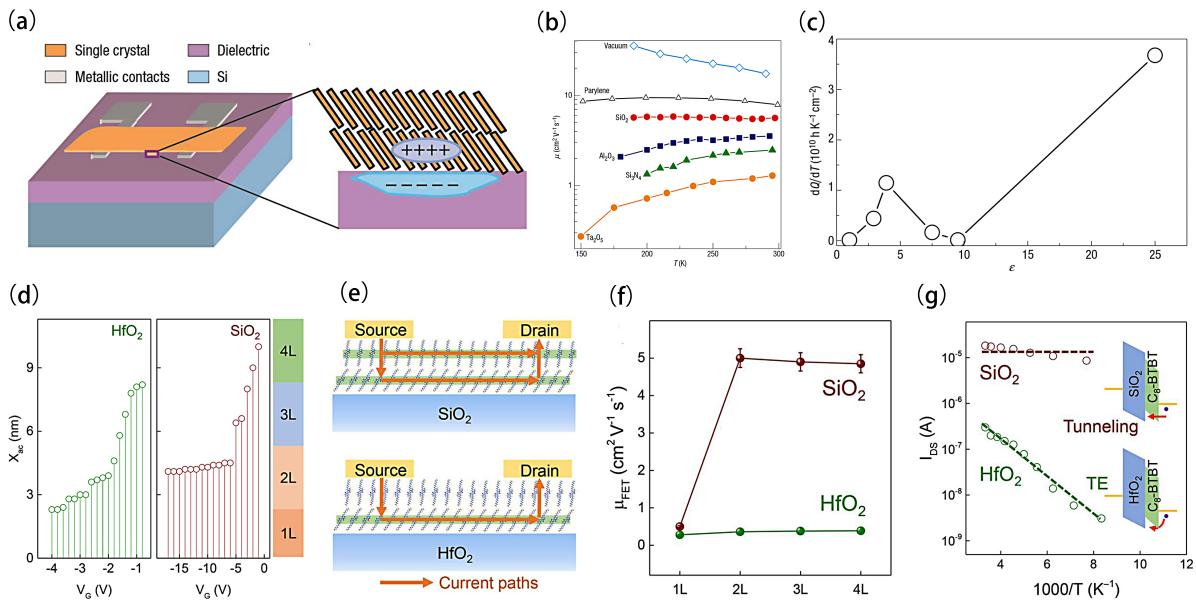


图 8. 分子层精度的载流子输运调控。(a) 红荧烯单晶场效应晶体管的示意图, 以及静电诱导的空穴在绝缘层/有机半导体界面极化绝缘层, 对于足够大的耦合 (即大的介电常数), 空穴和感应电荷可以一起运动, 从而形成 Fröhlich 极化子。(b) 在六种绝缘层不同的红荧烯单晶场效应晶体管中, 测量的载流子迁移率的温度依赖性 ($V_G = -15$ V)。(c) 六种绝缘层不同的红荧烯单晶场效应晶体管中, 阈值电荷随温度的变化 (dQ/dT) 和介电常数之间的关系^[161]。(d) 基于 HfO_2 和 SiO_2 绝缘层器件中积累层厚度和栅压的关系。(e) 在 HfO_2 和 SiO_2 绝缘层上的导电沟道中, 载流子的输运路径示意图。(f) 基于 HfO_2 和 SiO_2 绝缘层上不同 $\text{C}_8\text{-BTBT}$ 分子层数的晶体管的平均载流子迁移率, 误差线表示均值的标准误差。(g) 在 HfO_2 和 SiO_2 衬底上基于双层 $\text{C}_8\text{-BTBT}$ 的有机场效应晶体管中, 漏源电流 I_{DS} 和 $1000/T$ 的阿伦尼乌斯曲线 (SiO_2 上 $V_G = -25$ V 和 $V_{DS} = -2$ V, HfO_2 上 $V_G = -6$ V 和 $V_{DS} = -1$ V), 插图表示具有不同注入机制的能带图^[162]。

利用 Pekar 提出的强耦合绝热极限方法, 证明了长程表面极化子形成的可能。通常, 有效耦合常数强烈地依赖于通过极化子有效质量的偏置电场, 因为系统处于绝热极限, 其中声子的动能比典型分子晶体的带宽小得多, 即使在低电场下极化子也处于强耦合极限, 并且随着偏置电场的增强, 这种效应会进一步增强。此外, 足够强的极化效应也可以克服电子之间的库仑斥力, 导致双极化子的形成, 有望形成超导场效应晶体管。

随着有机半导体制备技术的优化, 越来越多的高质量有机单晶被应用到基础研究和功能器件中, 其中, 半导体/绝缘层界面的极化子对载流子输运的影响引起了研究者们的关注。Morpurgo 团队使用不同介电常数 (1 ~ 25) 的栅绝缘层制造了红荧烯单晶场效应晶体管, 研究了单晶有机场效应晶体管中极化子对电荷输运的影响 (图 8(a))^[161]。当载流子在半导体与极性绝缘层的界面上移动时, 与周围介质中的离子极化云结合形成 Fröhlich 极化子, 在对材料性质及器件物理的探索中我们需要充分考虑 Fröhlich 极化子的作用。

在普通的无机半导体中, 由于材料的低离子极化率和大带宽, Fröhlich 极化的有效强度很弱, 而由于有机半导体的范德华力弱, 如果栅绝缘层极性足够强, 在有机场效应晶体管中就会形成 Fröhlich 极化子。研究者们观察到随着介电常数 ε 的增加, 迁移率基本都趋于降低 (图 8(b)), 并且阈值电压没有发生系统性的变化 (图 8(c)), 表明在单晶有机场效应晶体管中迁移率随 ε 的变化不是源于杂质处的电荷俘获, 而是源于载流子与绝缘层极化的相互作用。此外, 半导体/绝缘层界面还为探究 Fröhlich 极化子特性提供了理想的平台。值得注意的是, 随着 ε 的增加, 迁移率对温度的依赖性从“类金属” ($d\mu/dT < 0$) 向“类绝缘体” ($d\mu/dT > 0$) 转变, 这表明增加绝缘层极性会导致电荷载流子从弱极化耦合到强极化耦合的过渡。

如上所述, 在有机场效应晶体管中, 已经有很多研究揭示了半导体/绝缘层界面上的载流子行为, 但研究界面上载流子的分布及其与电荷输运的关系也非常重要, 因为这是理解载流子微观运动学行为的重要基础。已经证明了有机半导体中载流子迁移率的饱和

厚度在一个到几个分子层范围内变化^[50,147]，由沟道中有效的载流子积累层厚度决定。通过控制载流子分布可以调节积累层厚度，优化沟道结构，从而实现特定的功能应用。由于高质量的少层半导体分子可以在半导体/绝缘层界面附近探究材料的构性关系，二维有机半导体表现出了以分子层精度来调控载流子分布的潜力。并且由于二维有机半导体具有低陷阱密度的特点，它可以极大地抑制无序和电荷的非理想输运，为直接研究半导体/绝缘层界面极化作用对电荷载流子微观动力学行为的影响提供了理想的平台。

李昀团队通过调节载流子与绝缘层之间的极化耦合，在高度有序的少层分子晶体半导体薄膜中实现了对载流子分布的严格调制^[162]。研究者们在 HfO₂ 和 SiO₂ 绝缘层上制备了少层超薄 C₈-BTBT 分子晶体，通过选用不同介电常数的绝缘层，可以调整载流子和绝缘层之间的 Fröhlich 极化耦合，在二维有机半导体晶体中实现了对载流子积累的精确调节。载流子和绝缘层之间极化耦合的强度决定了极化子的半径，实验发现极化子半径和载流子有效积累层厚度的最小值一致，说明了载流子分布的厚度与极化子尺寸之间有着内在相关性（图 8(d)）。由于 HfO₂ 具有更高的介电常数，载流子与 HfO₂ 的极化耦合更强，因此 HfO₂ 上的载流子仅在具有强局域性的第一层分子内分布，其载流子输运是典型的二维网络。但是在 SiO₂ 上，由于其介电常数较低，载流子与 SiO₂ 的极化耦合较弱，扩展到离域性更强的第二层分子内，所以载流子主要分布在前两层分子层内，以三维方式输运电荷（图 8(e)）。因此通过调节载流子与不同绝缘层之间的极化耦合强度，可以得到不同的载流子分布，这还会进一步影响载流子的迁移率。由于分子和衬底的相互作用比分子间的相互作用更强，第一层分子比上层分子排列更加倾斜，分子间的 $\pi-\pi$ 重叠程度较低，转移积分较小，所以基于 HfO₂ 的器件的迁移率较低。而第二层分子由于较强的共轭重叠排列更加紧密，转移积分增大，有利于载流子的输运，因此基于 SiO₂ 的器件的迁移率更高（图 8(f)）。除了改变载流子的迁移率，载流子分布对电荷注入方式也有很大的影响。在 HfO₂ 上，由于电极和单层电荷输运层之间还有 3 nm 左右的分隔层，电极和双层半导体薄膜之间是肖特基接触，此时热电子发射是主要的注入机制。而在 SiO₂ 上，由于电极和双层半导体薄膜之间没有间隔层，电荷可以直接从电极注入到双层电荷输运层中，此时隧

穿注入占主导地位（图 8(g)）。因此在二维有机半导体中，通过载流子和绝缘层极化耦合的影响，可以在分子层精度上准确调节载流子的积累，导致载流子不同的动力学行为，促进有机电子学在界面工程，量子输运和器件物理等方面的应用。

3. 二维体系中的库伦相互作用

控制有机半导体中电荷输运的因素包括分子间电子耦合、电子-声子耦合、电子-空穴间库伦吸引力、电荷离域性、静态和动态无序^[163]。除此之外，半导体/绝缘层界面处的极化作用已经被证明会影响载流子的输运，但是对于有机单晶中电子和电子之间的库伦相互作用的报道还很有限^[164,165]。而有机单晶晶体管具有高质量的结晶特性，抑制了陷阱和无序，适用于研究半导体/绝缘层界面的本征电学性质，因此对有机单晶半导体中电荷之间库伦相互作用的研究有助于全面理解器件的本征电荷输运和独特的物理现象。

Wigner 提出当相互排斥的电子被限制在一个小的空间时，它们可以形成一种有序的晶体状态，称为维格纳晶体 (WC)，由于量子波动可能会超过库仑斥力，导致无序的产生，所以制备维格纳晶体需要满足低温和低密度这两个条件。Fratini 团队研究了极性材料中 WC 的熔化过程，发现了在 Fröhlich 极化子模型中库伦相互作用对载流子的影响^[166]，为界面处库仑斥力的研究奠定了理论基础。在低温、低密度的条件下，电荷由于长程库仑斥力而局域化，形成极化子维格纳晶体，此时体材料的极化反应会屏蔽外部电荷，从而改变载流子的相互作用能和动能。其中，相互作用能和动能的竞争关系决定了 WC 的稳定性：当库伦相互作用较弱时，载流子离域性更强；相反，当动能较弱时，WC 的结晶态可以稳定存在。此外，如果忽略无序的影响，极性半导体中绝缘体到金属的转变主要受电子-声子相互作用（导致极化子的形成）和电荷之间库伦相互作用（导致在低密度下结晶）两种因素的影响，因此在半导体/绝缘层界面处，电荷之间库仑斥力的作用不可忽略。

由于传统的半导体薄膜通常是高度无序的，载流子输运可能受到结构无序和外部因素（如非理想电荷注入）的影响，从而导致分子位能的空间变化和非理想的输运性质，因此在传统体薄膜下研究库伦相互作用对载流子的影响是困难的。有机单晶晶体管具

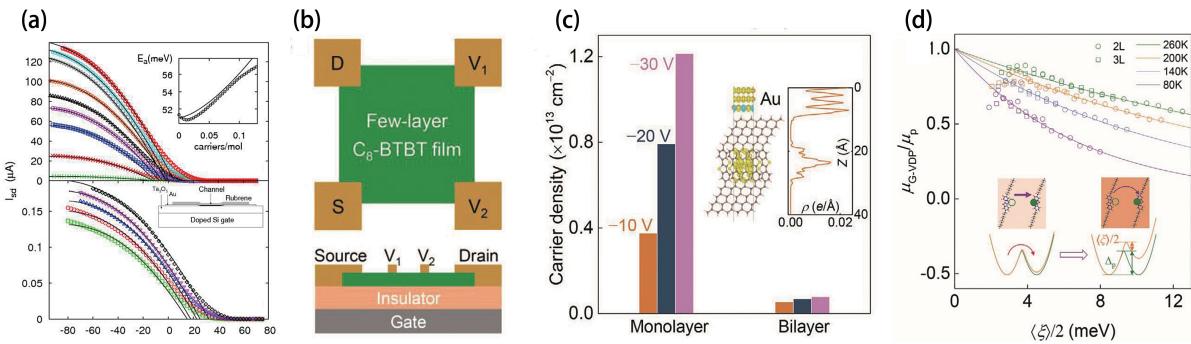


图 9. 二维体系的库伦相互作用。(a) 在不同温度下两个器件的源漏电流随栅压的变化 (上图中温度从上到下依次为 280、265、250、235、215、200、175、150 和 125 K, 源漏电压为 -16 V , 沟道宽度和长度分别为 $340 \mu\text{m}$ 和 $200 \mu\text{m}$; 下图中温度从上到下依次为 300、260、240、220 和 210 K, 源漏电压为 -1 V , 沟道宽度和长度分别为 $28 \mu\text{m}$ 和 $630 \mu\text{m}$), 上方的插图表示源漏电流的激活能随载流子密度的变化, 下方的插图为器件的结构示意图^[167]。(b) 具有方形 C_8 -BTBT 单晶薄膜的范德堡器件的俯视图和横截面示意图。(c) 单层和双层 C_8 -BTBT 薄膜在不同栅压下的载流子密度, 插图是通过高斯方法计算的 C_8 -BTBT 分子沿 z 方向的电荷密度分布。(d) 迁移率比值 μ_{G-VDP}/μ_p 随 $\langle \xi \rangle / 2$ 的变化, 插图中的分子为 C_8 -BTBT 分子结构, 下方左右两侧分别代表弱电子-电子相互作用和强电子-电子相互作用的绝热双阱势, 电荷间的相互作用通过 ξ 改变势垒的形状, 库伦相互作用导致电荷运输的激活能增加 Δ_p ^[168]

有高质量的结晶特性, 有利于大大减少晶界和陷阱的数量, 适用于半导体/绝缘层界面本征电学性质的研究。Fratini 团队研究了具有高极性栅绝缘层 Ta_2O_5 的红荧烯单晶晶体管在高载流子密度区域的运输特性^[167], 验证了在有机单晶器件的半导体/绝缘层界面处, 电荷之间长程库仑斥力对电荷输运的影响。实验发现在 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的高载流子密度区域内, 电流不随栅压 V_G 线性增加, 而是呈现明显的饱和趋势, 并且与温度相关的激活能会随着载流子密度的增加而增大, 这些电学特性都与通常在体相有机晶体管中观察到的趋势相反 (图 9(a))。由于红荧烯单晶场效应晶体管中的电荷与界面离子极化的强相互作用, 在界面处会形成 Fröhlich 极化子, 可以通过在 Fröhlich 极化子模型中引入未被屏蔽的库仑相互作用 V_{ij} 来评估库仑斥力对输运特性的影响, 此时需要考虑有限的局部电势 ξ 的情况。有限的 ξ 会引起初始和最终跳跃位点之间的能量失衡, 由于电荷之间的长程库仑斥力, 在两个位点之间跳跃需要额外的能量, 此时迁移率会对密度产生依赖, 这种依赖关系导致了电流的饱和。而且在高载流子密度下, 电荷聚集在晶体的最上层, 载流子之间的平均距离只有几个分子, 由此产生的库仑相互作用可以达到几百毫电子伏特, 远大于室温下的热能, 再次验证了反常的电学特性确实是由于载流子之间的长程库仑相互作用造成的。这种基于单晶沟道的有机场效应晶体管有利于对半导体/绝缘层界面库伦相

互作用及本征输运性质的影响因素进行详细的定量研究, 并且成功地将库伦斥力在低载流子密度区的应用扩展到了高载流子密度区。

由于高质量的二维有机晶体的刚性侧链可以有效减少大幅度的热运动, 抑制动态无序导致的电荷非理想输运, 因此仅为几个分子层厚的高度有序的二维有机晶体为研究半导体/绝缘层界面载流子行为的本征特性提供了更加理想的平台。李昀团队通过栅控范德堡 (G-VDP) 方法成功地在二维有机半导体中研究了库伦斥力的影响 (图 9(b))^[168]。研究者们在具有低介电常数的 SiO_2 衬底上生长了高度有序的薄层 C_8 -BTBT 有机晶体半导体, 输运曲线表现出偏离线性的非理想行为。由于 G-VDP 方法可以有效抑制接触效应, 将外在因素的影响最小化, 并且高质量二维有机单晶的刚性侧链可以有效地抑制动态无序, 所以输运曲线中的非理想特性在很大程度上取决于沟道中载流子的固有特性。实验发现随着载流子密度的增加, 双层和三层器件的迁移率都表现出明显降低, 其他的非理想模型 (如电子-声子散射和电荷杂质散射) 与实验数据不相符, 再次验证了确实是电荷之间的库仑相互作用阻碍了电荷在二维有机半导体沟道层中的输运。研究者们也使用了库仑相互作用 $V_{ij} = 2e^2/(\epsilon_s + \kappa)R_{ij}$ 来描述极性界面上电荷之间的库仑相互作用, 其中 ϵ_s 和 κ 分别是半导体和绝缘层的介电常数, 因此从 V_{ij} 的表达式可知, 当使用介电常数较低的 SiO_2 作为绝缘层时, 得到

的强库仑相互作用会对电荷输运产生影响。此外，如前所述，在使用薄层有机晶体的 G-VDP 器件中，载流子分布受分子层数限制，在低介电常数的 SiO_2 衬底上只分布在沟道的前两层分子层中，导致在半导体/绝缘层界面处载流子的密度大于 10^{13} cm^{-2} （图 9(c)），在这样的高载流子密度区，进一步验证了库仑相互作用的影响不可忽视。

对具有库仑相互作用的强耦合系统，局部电势 ξ 会引起能量失衡，并且通过极化子跳跃的平均场近似将激活能 Δ_p 增加到 $\Delta_p + \langle \xi \rangle / 2$ ，因此存在库仑相互作用时的载流子迁移率为：

$$\mu(T) = \mu_p(T) \exp(-\langle \xi \rangle / 2k_B T) \quad (11)$$

其中 $\mu_p = (el^2\omega_s/2\pi k_B T) \exp(-\Delta_p/k_B T)$ 用于独立极化子， ω_s 是界面光声子的频率， l 是跳跃长度。 $\langle \xi \rangle / 2$ 项可以表示为：

$$\langle \xi \rangle / 2 = \pi n u^2 \left[k_B T + 0.85 \left(2e^2(\pi n)^{1/2} / 4\pi\epsilon_0(\kappa + \epsilon_s) \right) \right] / 4 \quad (12)$$

其中 ϵ_0 是真空介电常数， u 是按照晶格顺序排列的两个位点之间的距离， n 是载流子密度， $n = C_i(V_G - V_{TH})/e$ ， V_{TH} 是理论阈值电压。研究者们将 μ_p 和 V_{TH} 作为自由参数拟合了不同温度下双层和三层器件的 μ_{G-VDP} 随 V_G 变化的曲线，发现与实验结果非常一致，再次证实了高密度状态下非理想的载流子运动归因于库仑相互作用。

如前所述，系统的总势垒可以表示为 $\Delta_p + \langle \xi \rangle / 2$ ，如图 9(d) 中的插图所示，相邻分子之间的载流子跳跃受能量势垒 Δ_p 的影响，以绝热双势阱电势表示，而载流子之间的相互作用通过 $\langle \xi \rangle / 2$ 会改变双势阱的形状，从而增加传输的能量势垒。在高密度条件下，密度相关量 $\langle \xi \rangle / 2$ 可以近似表示为：

$$\langle \xi \rangle / 2 \propto n^{1/2} / (\kappa + \epsilon_s) \quad (13)$$

基于 μ_{G-VDP} 随 V_G 变化的关系，研究人员得到了 μ_{G-VDP}/μ_p 关于 $\langle \xi \rangle / 2$ 的函数，发现随着载流子密度 n 的增大， $\langle \xi \rangle / 2$ 会增加，导致 μ_{G-VDP}/μ_p 降低，并且在相同温度下双层和三层器件的 μ_{G-VDP}/μ_p 降低量一致，因此 $\langle \xi \rangle / 2$ 可以看作是一个决定库仑相互作用对 Fröhlich 极化子传输影响的特征参数（图 9(d)）。

由于 $\langle \xi \rangle / 2$ 是导致晶体管非理想电学特征和增加电荷传输势垒的原因，它可以为减少晶体管的非理想性行

为提供指导。从公式 (13) 中可以看出，减小库仑相互作用的有效方法包括使用高介电常数的栅绝缘层以减小 $\langle \xi \rangle / 2$ ；或者使用具有更短侧链的分子将分散的载流子分布转变为连续的分布，来降低载流子密度 n ；另外，减小亚阈值摆幅也可以使器件工作在较低的载流子密度 n 下，从而减小 $\langle \xi \rangle / 2$ ，实现更理想化的输运性能。研究者们利用二维有机晶体半导体研究了库仑相互作用和极化子输运之间的微观物理，为实现载流子运动的多尺度控制提供了新的途径，也有望把库仑相互作用的知识扩展到其他系统，如有机热电晶体管，超导体，太阳能电池和异质结，为其结构设计及性能优化提供理论依据。

总而言之，二维有机晶体半导体由于其超薄、高度有序、低缺陷密度、分子堆积和形貌高度可调、分子层数精确可控等独特优势，推动了传统输运理论在二维体系的进一步发展。利用二维有机半导体中薄膜即界面的思想，在二维体系中探究其结构与性能关系、分子层精度的载流子输运调控以及库仑相互作用等关键问题上，获得了突破性的研究进展。

IV. 二维有机半导体的功能应用

高质量的二维有机半导体不仅能保证优异的电学性能，还可以得到由维度引入的新特性，包括独特的物理、机械、光电特性等，这已经被广泛研究和应用到高性能晶体管及其阵列、气体传感器、存储元件、光电探测器和智能仿生等器件中。这类基于二维有机半导体的功能性器件研究虽然还处于早期阶段，但是却显示出巨大的影响和发展潜力，接下来我们将简单介绍二维有机半导体的功能应用研究进展。

A. 晶体管及其阵列

随着二维有机半导体制备技术及器件物理的发展，基于高质量二维有机半导体的有机场效应晶体管表现出良好的电荷注入及输运行为，单个器件的性能（包括高迁移率、高开关比、低操作电压及低亚阈值摆幅等）得到显著改善并达到较高水平，晶体管器件也正逐渐朝着功能性集成电路发展。

器件的迁移率很大程度上决定着器件的实际应用能力，高迁移率器件代表能够产生更大的输出电

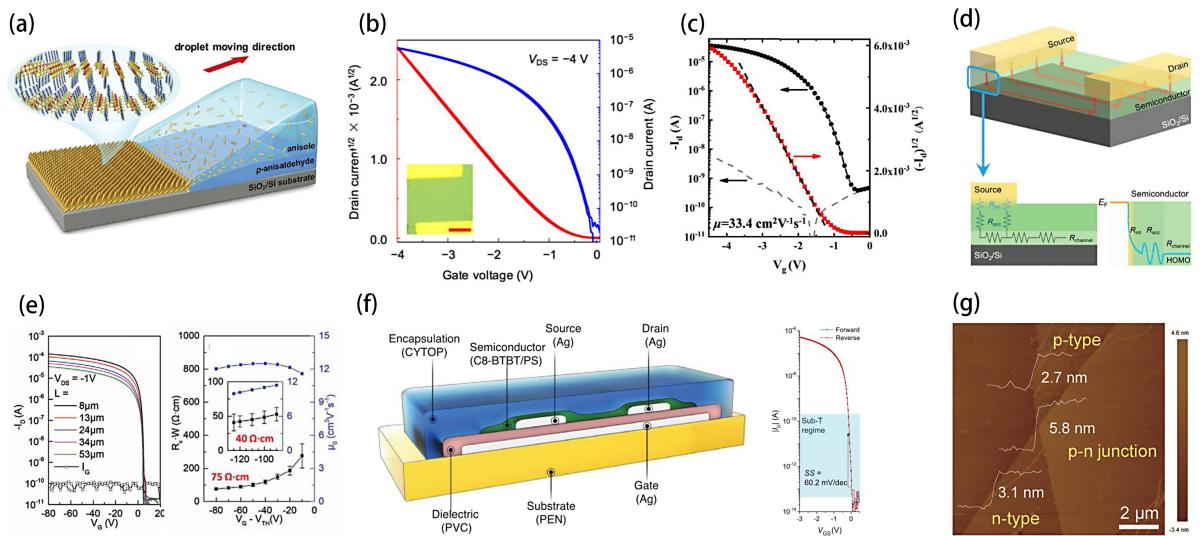


图 10. 单个高性能有机场效应晶体管器件。(a) 通过气流辅助快速结晶法制备二维有机半导体 C₈-BTBT 薄膜的原理图 [48]。(b) 漏极电压为 -4 V 时器件的转移特性曲线 (插图为被测器件的光学显微镜图像) [169]。(c) 柔性有机场效应晶体管的转移特性曲线 [170]。(d) 有机场效应晶体管中接触电阻的示意图 [171]。(e) 基于单层 C₁₀-DNTT 的有机场效应晶体管器件的转移特性曲线, 以及在不同过驱动电压下的接触电阻 (黑色) 和本征迁移率 (蓝色) [172]。(f) 全喷墨打印的肖特基势垒有机场效应晶体管的截面图及其转移特性曲线 (纵坐标为对数坐标) [173]。(g) 双层有机 p-n 结交界处的原子力显微镜图像 [83]。

流、更快的开关速度和更高的开关比。而高迁移率则要求高度结晶且有序排列的有机半导体和良好的电荷注入及功能层界面。李昀团队利用漂浮的咖啡环效应, 通过气流辅助快速结晶法在 SiO₂ 表面上成功制备出了高质量的二维有机半导体 C₈-BTBT 薄膜 (图 10(a)) [48]。在溶液蒸发过程中, 有机小分子在咖啡环效应的作用下有序排列在溶液边缘, 形成二维薄膜。通过进一步调控溶剂、浓度以及气流速度等工艺参数, 最终得到了大面积且具有原子级平整度的二维 C₈-BTBT 薄膜, 其中基于双层有机分子的场效应晶体管的平均迁移率为 $4.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 最高迁移率达到 $13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。此外, 通过溶液外延、溶液剪切、毛细力或重力驱动等方法制备的二维有机半导体的迁移率可达到约 $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 有的甚至超过 $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 与多晶硅相当。

由于高操作电压会导致器件能耗过大且性能退化, 因此在保证较高迁移率的基础上, 降低工作电压及功耗是保证实际应用的另一大重点。在上述工作中由于 SiO₂ 介电常数较低, 使此类基于二维有机半导体的器件通常工作在大于 30 V 的高电压, 但这可以通过选择高介电常数材料来改善。李昀团队在上述实

验的基础上采用了高介电常数的 AlO_x 电介质 [169], 基于此的器件实现了低至 -4 V 的工作电压, 并仍能保证导电沟道产生足够的电荷密度 (图 10(b)), 且器件稳定性大于 10^4 。此外, 孟鸿团队也通过溶液法制备出了具有低电荷陷阱密度的二维 C₈-BTBT 单晶微带半导体层 [170], 并采用具有极性链的新型聚合物电介质以有效减少界面陷阱, 制备出的高性能柔性有机场效应晶体管具有超低的工作电压 (-4 V), 和大于 $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的超高迁移率 (图 10(c))。

另外, 有机场效应晶体管中较大的接触电阻也会限制器件性能的提高, 包括严重降低有机场效应晶体管的载流子迁移率、影响器件稳定性、阻碍后续器件的大规模集成等。接触电阻包括了金属/半导体界面接触产生的界面电阻和由半导体层电荷输运带来的进入电阻和沟道电阻 (图 10(d))。为了解主导接触电阻的主要因素以降低接触电阻, 李昀团队定量研究了基于不同厚度并五苯薄膜和不同金属电极的有机场效应晶体管的进入电阻和肖特基势垒 [171], 发现进入电阻在接触电阻中起主导作用, 并且会改变肖特基势垒的高度, 从而影响电荷的注入和整个接触电阻。因此, 在有机场效应晶体管中选用二维有机半导体晶体作为

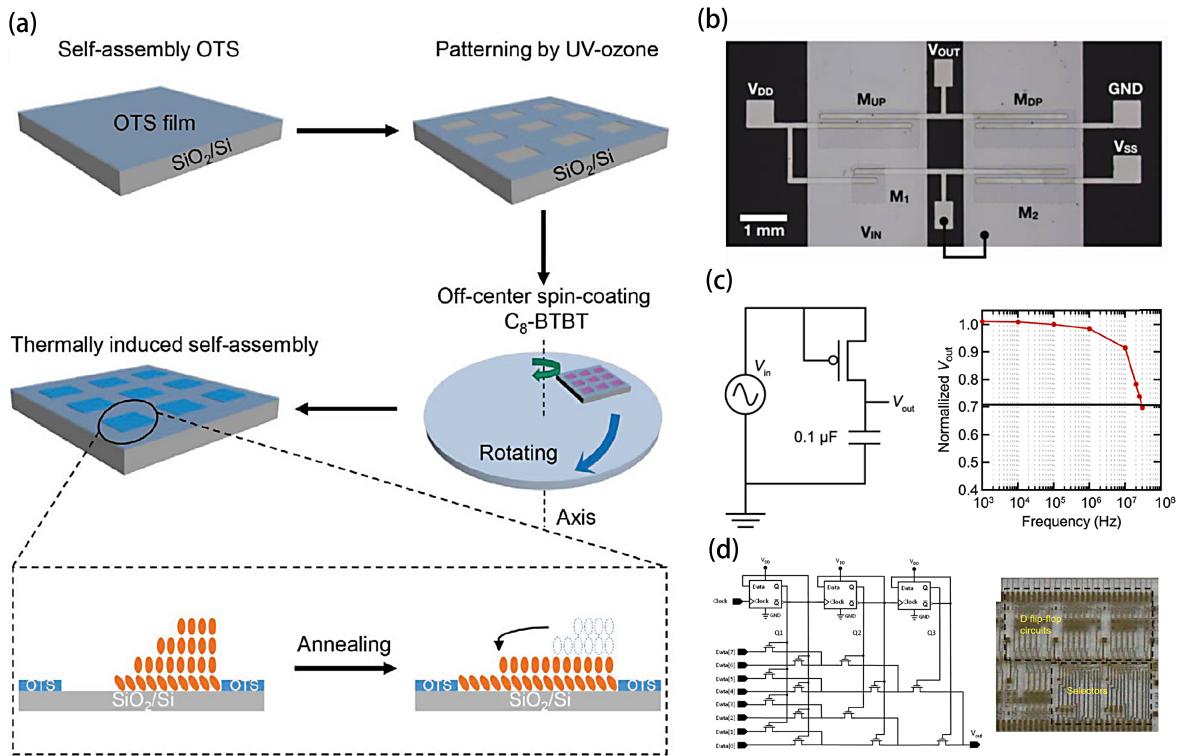


图 11. 阵列化的有机场效应晶体管器件及逻辑电路。(a) 通过热诱导自组装法制备图案化二维有机半导体晶体阵列的示意图^[178]。(b) 通过图案化工艺在玻璃衬底上制备的伪互补金属氧化物半导体反相器的光学显微镜图像^[179]。(c) 测量器件整流特性的电路图, 以及输入频率为 100 kHz 时, 频率与标准化输出电压的关系^[180]。(d) 有机并串延迟型触发器电路图及相应的器件图像^[181]。

导电沟道, 可以极大地减小进入电阻从而有效降低接触电阻, 再将二维有机半导体晶体与高质量金属/半导体界面结合, 有望实现载流子的良好注入与传输。陈国梁团队通过制造高质量大面积且能与电极紧密堆积的二维有机半导体界面, 实现了金属-半导体的超低欧姆接触 ($40 \Omega \text{ cm}$)^[172]。在不影响有效载流子迁移率的情况下, 通过转移电极制备出了基于高质量单层 C₁₀-DNTT 的有机场效应晶体管器件, 可以在 V_{DS} 为 0.1 mV 至 1 V 的低电压下工作, 且电流密度可以达到 $4.2 \mu\text{A} \mu\text{m}^{-2}$ (图 10(e))。这类通过二维有机半导体晶体实现具有超低接触电阻的有机场效应晶体管为进一步制造高性能器件提供了方向, 有关接触电阻的更多研究进展可以参考近期综述^[174,175]。

除了以上参数, 亚阈值摆幅也是表征器件性能的一个重要参数, 其值越小, 代表器件从关态切换到开态越迅速, 所需的电压跨度越小, 高的跨导效率有利于实现低电压操作和超低功耗。高质量的二维半

导体晶体及优良的界面都有益于实现超低的亚阈值摆幅。Nathan 团队报道了一种全喷墨打印的肖特基势垒有机场效应晶体管放大器电路^[173]。其中具有极低陷阱态密度的大面积高质量晶体有效确保了电极/半导体界面良好的肖特基接触, 同时以聚乙烯醇肉桂酸酯 (PVC) 为绝缘层, 这使得半导体和绝缘层之间形成光滑的界面, 从而降低载流子俘获和散射。基于二维有机半导体晶体的场效应晶体管表现出接近理论极限的亚阈值摆幅 $SS = 60.2 \text{ mV/dec}$ (图 10(f)) 以及超低的功耗 (小于 1 nW), 因此器件具有超高的电学性能及实际应用价值。

高质量二维有机半导体晶体还有益于制备高性能的双极型晶体管。李荣金团队利用基于二维有机半导体晶体的 p-n 结制备出了高性能的双极型有机场效应晶体管^[83]。二维有机半导体晶体的分子层厚度保证了极高的电荷注入效率, 并且其原子级的平整度实现了高质量的 p 型区/n 型区界面 (图 10(g))。

器件的空穴迁移率和电子迁移率分别可达到 0.87 和 $0.82 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，这是基于有机单晶 p-n 结的双极型场效应晶体管在大气环境中测得的最高值，为基于现有单极材料构建高性能、平衡的双极型有机场效应晶体管提供了一般方法，这对进一步构建有机逻辑电路也非常重要。

仅实现单个高性能有机场效应晶体管器件仍难以满足实际应用的需求，因此发展高性能的阵列化有机场效应晶体管器件显得尤为重要^[176]。其中，有机晶体的图案化技术无疑是适应低成本、高通量制造的先决条件。图案化的有机场效应晶体管阵列可以有效消除串扰效应，降低漏电流，甚至能实现超低能耗。目前研究主要采用的图案化方法包括衬底辅助法和模板辅助法。如 Minemawari 团队采用衬底辅助的方法，通过喷墨打印技术，在浸润/非浸润的图案化衬底表面制备出了大面积均匀的 C₈-BTBT 单晶阵列^[41]。近日，揭建胜团队则通过图案化的微通道模板辅助法实现了具有 310 dpi 高分辨率的有机场效应晶体管集成电路^[177]。

在有机晶体阵列制造中，虽然已经可以实现精确定位、控制图案化形状和高质量的晶体阵列排布，但仍急需开发出具有大面积、高结晶质量和高分辨率的图案化二维有机半导体晶体，这需要在目前有机晶体图案化方法的基础上进行不断完善。2020 年，李昀团队首次实现了基于图案化二维有机半导体晶体的阵列器件^[178]。他们利用热诱导自组装的方法制备出了具有厘米级尺寸且分子层数可控的高质量图案化二维有机半导体晶体阵列。该方法首先通过偏心旋涂使有机液滴精确分散在图案化的亲水区域，随后在自组装的过程中，利用退火温度改变分子与衬底间的相互作用，使有机小分子进行有效的迁移和组装（图 11(a)）。研究人员基于图案化阵列进一步制备出了具有优越电学性能和可靠性的均一的晶体管阵列，其中场效应晶体管的最大载流子迁移率和平均载流子迁移率分别为 13.40 和 $9.21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，再次证明了使用该方法制备高质量的图案化二维有机半导体晶体的可行性。日后，进一步开发图案化的二维有机半导体晶体阵列，有望为阵列化器件的功能拓展和优化提供更多的可能。

单个有机场效应晶体管器件相互连接可以形成不同的电路模块，可以将其应用到复杂的逻辑电路

中。1995 年，飞利浦实验室利用并五苯、聚乙烯基噻吩等材料实现了第一个真正意义上的有机电路^[182]，它包括反相器等一系列基本电路单元，掀开了有机场效应晶体管数字逻辑电路的新篇章。大面积高质量二维有机半导体晶体由于其优异的可重复性以及良好的均一性，能够有效地应用于有机逻辑电路中。胡文平团队利用溶液剪切与丝网印刷相结合的方法制备出了几个分子层厚的厘米级尺寸的有机晶体阵列^[179]，并通过图案化工艺制造出了包含四个 p 型有机场效应晶体管的伪互补金属氧化物半导体反相器（图 11(b)）。得益于高质量的有机晶体薄膜，该反相器具有高增益和大于 80% 的静态噪声容限，这些良好的性能证明其可以用于复杂的逻辑电路。另外，有机场效应晶体管需要足够高的运行速度来驱动整个电路，而超薄二维有机半导体晶体的超低接触电阻和相干载流子输运特性使得它们能够用于构建短沟道高频器件。Takeya 团队将基于双层有机半导体晶体的有机场效应晶体管和二极管连接构筑了高速整流器（图 11(c)）^[180]，该器件可以将交流信号转换为频率高达 29 MHz 的直流电压信号，比射频识别标签近场通信所需的频率还高出两倍。研究人员还通过连接 p 型和 n 型场效应晶体管实现了并串延迟型触发器有机电路（图 11(d)）^[181]，证明了在数百个晶体管规模的实际逻辑电路中，溶液处理的大面积二维有机半导体晶体能以约 37 μs 的极快响应时间工作。未来，还需要进一步减少器件之间的干扰和差异性，从而实现更复杂的基于二维有机半导体晶体的高性能电路。

B. 气体传感器

由于有机半导体中的电荷输运对外界刺激较为敏感，环境中微小的变化就可能引起器件特性的变化，因此基于有机半导体的传感器具有响应频率高、速度快、频带宽等优点，在气体检测等方面具有独特的优越性。对于有机场效应晶体管气体传感器，有机半导体与反应物之间的物理/化学相互作用会改变载流子密度和电荷输运，其中有机半导体层的厚度对传感器的灵敏度、检测极限和响应时间有显著影响。当半导体层较厚时，半导体/绝缘层界面的导电沟道难以与反应物直接接触，使得有机场效应晶体管气体传感器的性能被限制在一个较低的范围内。相反，在基于二维有机半导体晶体的薄膜晶体管气体传感器中，由于

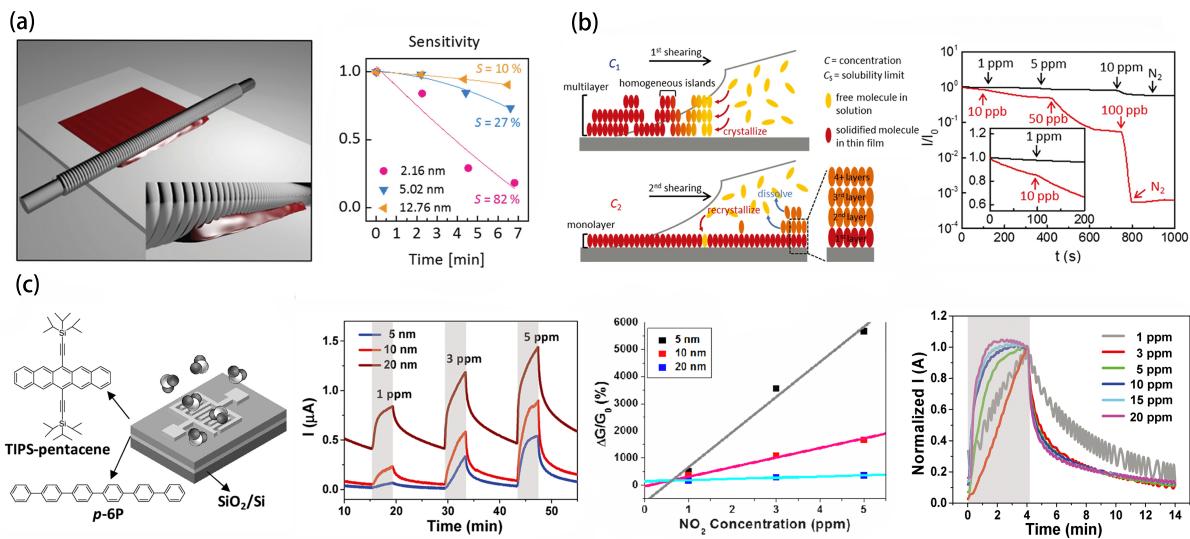


图 12. 气体传感器。(a) 线绕棒涂法过程示意图, 以及具有不同厚度聚合物薄膜的气体传感器的相应灵敏度^[183]。(b) 双溶液剪切法示意图, 以及在不同浓度的 NH₃ 下, 基于单层(红色)和多层(黑色)有机半导体晶体的气体传感器的电流响应^[184]。(c) 超灵敏氧化性气体传感器结构及材料, 基于不同厚度的 TIPS-并五苯薄膜的器件响应度和器件灵敏度, 以及基于 5 nm 半导体薄膜的器件在不同 NO₂ 浓度下的归一化响应^[185]。

其二维特性, 可最大化表面积与体积之比, 这让半导体/绝缘层界面的导电沟道有更多的暴露, 缩短了气体分子的扩散时间, 使其能快速与有机半导体发生相互作用, 从而极大地改善了有机场效应晶体管气体传感器的性能。

最近, Yong-Young Noh 团队利用线绕棒涂法精确沉积了超薄聚合物薄膜, 并将其用于高灵敏度气体传感器中^[183]。他们制备的线状聚合物薄膜厚度小于 2 nm 时, 仍然具有极高的结晶性, 保证了有效的电荷输运, 相应的底栅结构器件对 NH₃ 的灵敏度高达 82%, 而基于 5.0 nm 和 12.8 nm 薄膜的器件的灵敏度分别为 27% 和 10% (图 12(a))。这种高结晶的超薄半导体层确保了在保持晶体管性能的前提下, 使反应物更快地扩散到达晶体管沟道, 从而实现超高的灵敏度。在另一项研究中, 陈国梁团队利用半导体浓度接近溶解度极限的双溶液剪切法, 成功制备出了高度结晶的毫米级尺寸单层有机半导体晶体^[184], 薄膜迁移率高达 $10.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。在基于单层晶体的有机场效应晶体管气体传感器中, 高载流子迁移率和超薄的厚度使得微量的 NH₃ 可以直接与载流子相互作用, 从而大大降低了漏源电流。基于二维有机半导体晶体的气体传感器可以检测到低至 10 ppb 的 NH₃ 浓度, 展现出超高的灵敏性(图 12(b))。

除了还原性气体传感器, 迟力峰团队制备出了基于 6,13-双(三异丙基硅烷基乙炔基)并五苯(TIPS-并五苯)的超灵敏氧化性气体传感器^[185]。他们测试了具有不同 TIPS-并五苯厚度的器件, 发现器件响应度随着薄膜厚度的增加而降低。当 NO₂ 浓度为 5 ppm 时, 基于 5 nm 半导体薄膜的器件的最佳响应度可达到约 1290 ppm^{-1} , 而基于 10 nm 和 20 nm 半导体薄膜的器件的灵敏度分别降至 340 和 44% ppm⁻¹。研究人员还证实了吸附过程只在较薄的薄膜 ($\leq 10 \text{ nm}$) 中起主要作用, 并且在一定浓度下可以饱和(图 12(c))。对于阶梯状形态的薄膜, 薄膜厚度的增加会显著增强下层薄膜的连续性, 而表面形貌保持不变, 因此信号的增加小于背景电导, 导致灵敏度随着薄膜厚度的增加而下降。该工作还通过对有机薄膜的形貌和电学性能的综合分析, 证明了有效的电荷输运与低的初始载流子浓度是器件实现超灵敏氧化性气体检测的关键。

C. 铁电存储器

在现代社会中, 高性能存储器件是功能电子电路的核心部件, 其中编码信息为铁电极化的铁电存储元件受到了广泛的关注^[186–188]。由于铁电材料的剩余极化可以使部分电荷存储在铁电层中, 使用铁电材料作为电介质层的有机场效应晶体管可以实现非易失

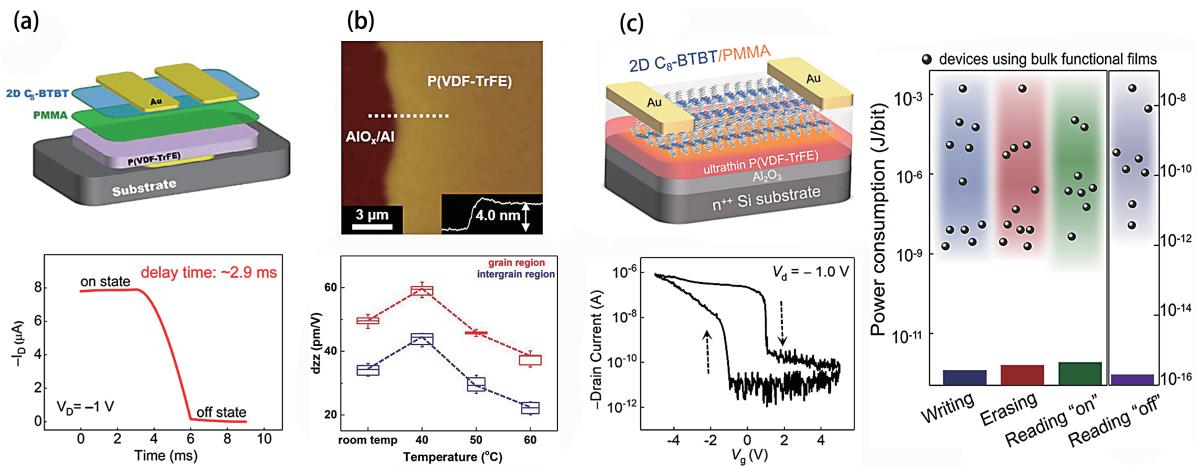


图 13. 铁电存储器件。(a) 使用二维分子晶体作为沟道的底栅顶接触 Fe-OFETs 的结构示意图, 以及 Fe-OFETs 存储器从开态到关态的转换行为^[51]。(b) 4 nm 超薄 α 相 P(VDF-TrFE) 薄膜的原子力显微镜图像^[190], 以及晶畴和畴壁的压电系数随温度的变化^[191]。(c) 以二维铁电层和 Al_2O_3 为复合栅绝缘层, 二维分子晶体半导体为导电沟道的底栅顶接触 Fe-OFETs 的结构示意图, 器件的转移特性曲线, 以及器件的写入(蓝色)、擦除(红色)、读取开态(绿色)和读取关态(紫色)过程的估算能耗(写入和擦除过程的电压为 5 V, 读取过程的电压为 -0.5 V, 小球代表使用体薄膜器件的估算能耗, 不同器件的沟道宽长比归一化为与该器件相同)^[192]。

存储的功能, 并且有机半导体制备工艺简单, 性能调节灵活, 因此有机铁电场效应晶体管(Fe-OFETs)在非易失性存储器件中具有广阔的应用前景, 另外有机半导体在 Fe-OFETs 作为导电沟道层, 优化电荷注入和沟道电荷输运对实现高性能 Fe-OFETs 起着决定性的作用。评估 Fe-OFETs 存储器的主要参数包括载流子迁移率, 在二进制状态之间的切换速度, 操作电压和工作能耗。近年来, 研究者们利用界面修饰方法钝化铁电层, 抑制了界面的极化波动, 优化沟道电荷输运^[51,189], 并且通过选取具有高介电常数的绝缘层来降低 Fe-OFETs 的工作电压。在不断优化有机材料的制备技术的支持下, 具有高度均匀、长程分子有序和超薄的特性的二维有机半导体薄膜可以本征地优化沟道载流子的输运, 降低接触电阻中的进入电阻, 促进沟道电荷的注入; 此外, 准二维极限下的超薄铁电层也有利于器件实现低电压操作。这些超薄的有机功能层为构建高性能、低能耗、稳定性可靠的铁电晶体管型存储器及其他低能耗电子器件提供可靠的材料基础与技术思路。

Fe-OFETs 的关键参数之一是在二进制状态之间的快速转换, 而转换速度主要取决于电荷输运特性和注入效率, 最近, 李昀团队使用高度均匀的二维有机半导体半导体作为沟道层, 制备的 Fe-OFETs 存储器的运行速度和载流子迁移率创造了报道以来的最高

值(图 13(a))^[51]。因为二维有机半导体平整光滑的形貌和长程分子有序性促进了载流子的输运, 获得了 $5.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的超高载流子迁移率, 并且超薄的二维有机半导体使得进入电阻显著降低, 促进了电荷的有效注入, 从而实现了器件在二进制状态之间的快速切换, 从开态到关态和从关态到开态的转换时间仅为 2.9 ms 和 3.0 ms。因此使用溶液处理的高质量二维有机半导体可以实现具有高载流子迁移率的高速存储器件。

铁电存储器的优异性能还包括低压操作和低功耗, 而实现低功耗器件需要克服工作电压高和数据切换速度慢的问题, 李昀团队利用二维铁电层结合高介电常数绝缘层首次实现了低电压工作的超低功耗 Fe-OFETs 存储器。研究者们利用气流辅助结晶法在高介电常数的氧化铝衬底上制备了 4 nm 超薄 α 相聚(偏氟乙烯-三氟乙烯, P(VDF-TrFE))薄膜^[190], 在实验上首次验证了 α 相 P(VDF-TrFE) 薄膜的稳定存在, 并且发现在 40°C 退火处理的超薄铁电层中获得了极好的压电和铁电性能(图 13(b))^[191]。基于超薄 α 相 P(VDF-TrFE) 薄膜的优异铁电性能, 结合在二维有机半导体中增强的电荷注入及高迁移率电荷输运的优势, 铁电存储器成功实现了 5 V 的低压操作, 并且展现出仅为 pJ 级的能量消耗^[192], 该数值不到基于体薄膜构筑器件所需能量的 0.1% (图 13(c))。此外, 器

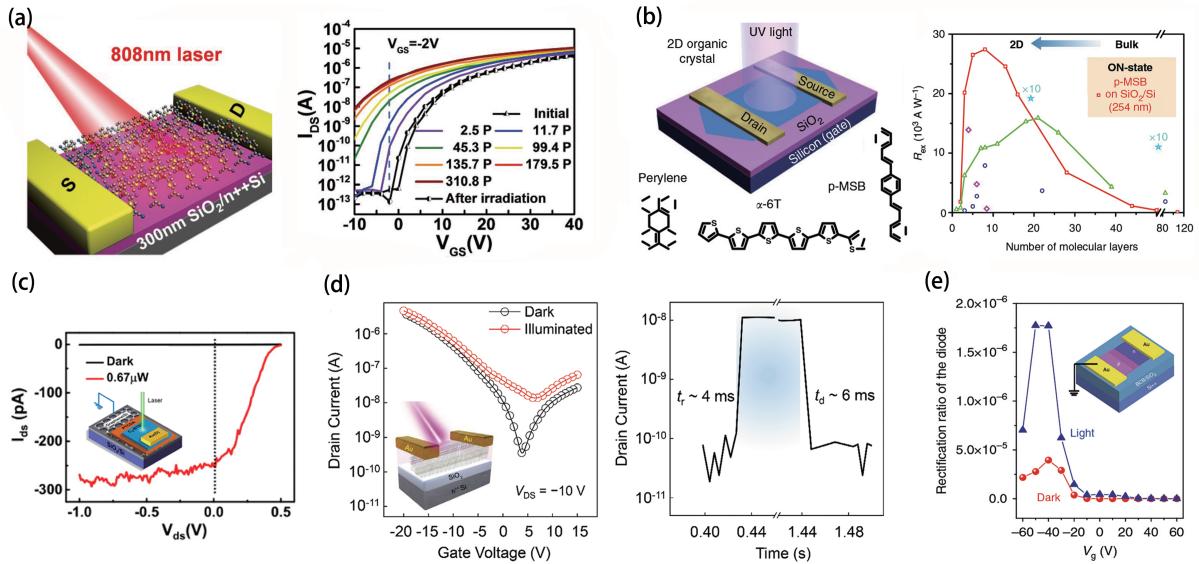


图 14. 光电器件。(a) 在 808 nm 激光照射下，基于超薄二维有机单晶半导体的光电晶体管的三维器件示意图，以及在 $V_{DS} = 60$ V 的黑暗和不同光强环境下，光电晶体管的转移特性曲线^[196]。(b) 基于二维有机晶体的光电探测器的结构示意图，以及外部光敏度随 p-MSB 分子层数的变化 (254 nm 光照，器件工作在开态)^[197]。(c) 在黑暗条件 (黑色) 和 0.67 μ W 激光照射 (红色) 条件下，p-n 结器件的输出特性曲线，插图为基于 PTCDA/C₈-BTBT p-n 异质结的光电器件的示意图^[52]。(d) $V_{DS} = -10$ V 时，异质结光电晶体管在黑暗下和 365 nm 紫外光照 (光强为 300 μ W cm^{-2}) 下的转移特性曲线，插图是底栅顶接触异质结光电晶体管的结构示意图，以及异质结光电晶体管中包含上升和下降过程的光扫描曲线^[198]。(e) $V_{DS} = \pm 60$ V 时，p-n 结二极管的整流曲线，蓝色三角形代表在光照下，红色小球代表在黑暗条件下，插图为平面有机 p-n 结二极管的结构示意图，在 p 型区的电极接地^[199]。

件的写入和擦除时间也仅为 1.1 ms 和 1.4 ms，刷新了 Fe-OFETs 存储器运行速度的纪录。因此，基于超薄铁电晶态薄膜和二维有机半导体层的高性能 Fe-OFETs 存储器为实现低压和低能耗的节能存储器件提供了一种有效的途径。

D. 光电探测器

高性能的光电探测器在军事和民用领域有着重要的应用前景，已有许多关于光电二极管和光电晶体管器件的研究^[193–195]。与无机光敏材料相比，由于有机半导体具有可调的能带间隙、优异的柔性和低成本的溶液加工性等独特性质，二维有机半导体在光敏器件方面受到广泛关注。通常基于体薄膜沟道的光电探测器不能有效地被场效应调制，从而表现出较低的载流子迁移率，这会限制器件的性能。将长程有序的二维分子晶体尺寸缩小到单分子层的厚度可以提供有效的电荷载流子注入，并促进电荷的输运，为制备高性能的光电器件提供极大的机会。

最近，张小涛团队使用一种空气稳定的 n 型二维有机单晶半导体呋喃-噻吩喹啉化合物作为近红外 (NIR) 有机光电晶体管的光吸收层，这是首次报道基于 n 型有机二维单晶小分子的高性能 NIR 有机光电晶体管 (图 14(a))^[196]。评价其性能的关键参数是区分信号和噪声的灵敏度，由于 n 型二维有机单晶半导体的长程有序性，器件的迁移率高达 $1.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，最大光响应度高达 $9 \times 10^4 \text{ A W}^{-1}$ 。与厚度为 32 nm 的微带单晶器件相比，由于二维有机单晶半导体可以在关态完全耗尽工作，它表现出 0.3 Pa 左右极低的暗电流和超过 6×10^{14} Jones 的超高光探测率，优于已报道的大多数 NIR 有机光电晶体管。因此，基于二维有机单晶半导体的超高灵敏度 NIR 光学器件为低成本、高性能的集成光电子学的发展提供了创新思路。除了提高光电器件性能的作用，二维有机晶体还可以让我们进一步理解材料结构和器件性能之间的关系，分子间的弱范德华相互作用使得分子排列易于调节，这种特性可以促进对光电响应的有效调控。魏大程团队发展了一种简单的种子外延滴注法^[197]，调控出了

较弱的分子和衬底之间的相互作用，生长了更加垂直排列的 p 型 1,4-双(4-甲基苯乙烯)苯 (p-MSB) 二维单晶 (图 14(b))。层内分子更紧密的堆积和轨道的重叠促进了带状输运，实现了光生载流子有效的分离和转移，更强的电子捕获增强了光栅调制，器件表现出高的光电流/光吸收功率以及高的光探测率，最终实现了二维极限下光电响应增强的有机光电器件，为基于二维有机晶体的高性能光电器件制造提供了新的思路。

获得高性能光电器件的另一种有效方法是制备异质结晶体管或二极管。异质结界面处的内建电场有助于光生激子的快速分离，但是对于现有基于体薄膜异质结的光电器件，厚的有机半导体层会导致厚的耗尽区和长的激子扩散过程，从而导致低的工作效率和光电探测率。而二维有机半导体的使用有助于进一步提高异质结光电器件的性能，因为二维材料的超薄特性会导致光活性层的厚度小于激子扩散长度，实现高效的电荷分离，另外超薄沟道可以促进电荷注入，实现超快的光吸收。王欣然团队制备了二维苝-3,4,9,10-四羧酸二酐 (PTCDA)/C₈-BTBT 有机异质结^[52]，发现电荷转移在分子的前几层是最有效的，异质结界面处内建电场引发了高效的电子-空穴对分离，促进了超薄的有机垂直异质结构在光电子器件中的应用。如图 14 (c) 所示，在器件中观察到显著的光伏响应，开路电压为 0.5 V，光响应率约为 0.37 mA W⁻¹。李昀团队通过实验进一步验证了使用超薄的有机垂直异质结可以提高光电晶体管的响应速度^[198]，超薄有机晶体范德华异质结作为光活性层，器件表现出显著增强的响应速度，上升和衰减时间为 4 ms 和 6 ms，并且发现分子层数越多，光响应速度越慢，再次验证了少层有机异质结在光电晶体管器件中的重要性 (图 14(d))。平面 p-n 结光电二极管结构在光电器件中也有广泛的应用，然而厚的体薄膜会导致结区薄膜的断裂，因此二维薄膜在平面 p-n 结光电二极管中起重要的作用，江浪团队在无羟基聚合物表面制备了超薄二氰基亚甲基取代稠合四硫喹啉 (CMUT) n 型单层分子晶体/ p 型 2,6-二苯基蒽 (DPA) 晶体有机异质结，首次证明了基于二维有机晶体的栅压/光可调的平面 p-n 结二极管 (图 14(e))^[199]。器件表现出超高的光电二极管性能，在光照下的整流比高达 1.8×10^6 ，光敏度达到 10^7 ，甚至与基于无机二维材料的器件相媲美，有利于发展高效整流器、光电探测器和低维发光器等方面的光电应用。

E. 神经形态及仿生应用

神经形态器件凭借其出色的并行计算能力、自适应性以及超低功耗等优点引发了广泛的研究^[200,201]。而新兴的有机半导体材料因其低成本、制备工艺简单和柔性等特点有望推动突触器件朝着柔性、高性能、低功耗的神经网络发展。目前已经报道了三端/多端晶体管和两端忆阻器等多种模拟突触功能器件^[202-207]，例如周鹏团队利用二维无机半导体 MoS₂/有机 PTC-DA 异质结制备了高效的光电双调制突触晶体管^[208]，成功模拟了各种类突触功能。王枫秋团队报道了基于石墨烯-碳纳米管的新型光突触器件^[209]，其具有较高的突触可塑性。在此基础上，将有机半导体厚度减至二维，可以产生独特的尺寸优势并有效避免短沟道效应，使其有望应用于集成化的神经网络中。此外，与有机体薄膜器件相比，基于二维有机半导体的光电突触晶体管可以产生超大的带宽和超快的运行速度，使得光暗电流比、光响应度和光探测率等性能大幅度提高，这对于光突触器件的实际应用至关重要。黄佳团队制备了基于二维 C₈-BTBT 薄膜的高性能光响应晶体管^[210]，如图 15(a) 所示，器件表现出高达 1.7×10^5 的光暗电流比，高达 3×10^3 A W⁻¹ 的光响应度和超过 10^{14} Jones 的超高光探测率。更重要的是它具备优异的突触特性，成功模仿了包括短时程可塑性和学习能力在内的类突触行为，并且发现这种类突触行为来源于界面的电荷陷阱效应，这是首次报道基于二维有机半导体的光突触器件，证明了二维有机半导体薄膜应用于人工突触器件的可行性。

另外，二维有机半导体超薄的特性和易于调控的结构也支持新型结构器件的构建，李昀团队利用双层有机晶体半导体 C₈-BTBT 构建了基于平面二极管的新型光调制人工突触 (图 15(b))^[211]。在平面二极管结构中，仅用外界紫外光刺激就可以灵敏地调制肖特基势垒以及半导体/绝缘层界面处的电荷陷阱，并且二维有机半导体固有的超薄特性可以明显增强肖特基势垒的调制作用，极大地提高光电性能。更重要的是，器件表现出优异的光突触行为，包括得到了 $9 \mu\text{W}$ cm⁻² 的优异光敏特性、13.6 pJ 的超低能量消耗、大于 2000 s 的极长状态保持时间以及实现了突触可塑性的转变。这种可重复的器件结构为实现稳定的超低能耗神经形态器件提供了新的思路。

除了通过神经形态器件来提高数据处理能力和机

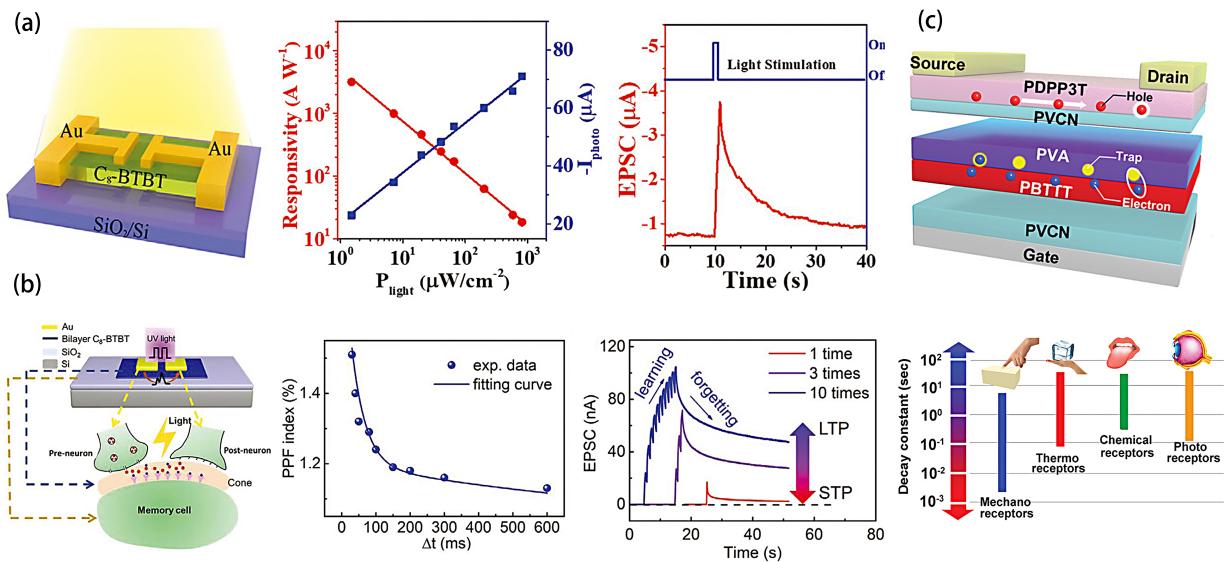


图 15. 神经形态及仿生应用。(a) 二维薄膜光电晶体管的示意图，在不同光强下的光电流和光敏度，以及由突触前光脉冲 (365 nm, 700 $\mu\text{W cm}^{-2}$, 1 s) 触发的兴奋性突触后电流 (EPSC) ($V_G = -20$ V, $V_D = -20$ V) [210]。(b) 平面二极管器件结构和相应的突触单元示意图，和双脉冲易化 (PPF) 指数随时间间隔 Δt 的变化，以及由持续刺激训练的记忆行为 (脉冲宽度是 500 ms, Δt 是 500 ms, 光强是 16 mW cm^{-2}) [211]。(c) 自适应有机晶体管的示意图，以及在生物系统中衰减常数的分布 [212]。

器学习能力外，使用电子器件实现生物传感功能对开发下一代智能电路也至关重要。由于二维有机半导体易于制备、柔性、结构可调的特性，基于二维有机半导体的有机薄膜晶体管具有集成信号输运、放大和处理等多种功能，有应用于生物自适应器件的潜力。狄重安团队利用二维有机半导体作为电荷输运界面，在介电层中引入动态电荷捕获界面，构建了有机自适应晶体管 [212]，输运层中二维有机半导体的低陷阱密度可以保持器件的高迁移率和稳定性，动态电荷捕获界面允许自发调制载流子密度，并且自适应晶体管器件响应的衰减常数可以在 50 ms 到 5 s 之间精细且可逆地调节，可以与生物系统中的适应时间精准匹配，促进多功能感官适应的应用（图 15(c)）。由于基于二维有机半导体的自适应器件具有电学性能好，稳定性高以及适应各种感知的优点，显示出二维有机半导体在作为人工智能系统和多功能仿生传感元件材料的潜力，这将促进未来神经形态计算及仿生器件的大规模应用。

V. 总结与展望

以有机半导体为核心材料的有机电子学历经数十

年的发展，在多个领域展示出巨大的应用前景。学科发展至今，相关研究工作主要以传统无机半导体学科的经典为参照，一些关于材料性质和器件物理的关键问题亟待以更为直观可靠的表征为基础，从新的切入点展开更进一步的探索，从而有助于设计制备高性能、新功能的有机光电器件。二维有机半导体晶体，通过降低功能薄膜的结构维度，兼具分子排列高度有序等优势，是未来研究材料构性关系、揭示有机半导体材料本征性能、探索电荷载流子微观动力学行为、构筑高性能光电子器件和大规模柔性集成电路的最佳选择之一。

在这篇综述中，我们回顾了二维有机半导体晶体近十年的研究进展，通过科研人员的不懈努力，在制备、物理与应用等方面均取得令人瞩目的成果。尤其值得一提的是，我国在这一领域目前处于世界领先地位，然而未来的发展伴随着更多的未知，我们应该始终保持对科研关键点的敏感性，以及对技术难点的无畏精神，积极迎接下一阶段的挑战。例如，在通过分子设计策略获得适用于二维有机晶体的高性能、高稳定性材料的同时，探索高质量二维有机单晶的精确可控沉积及无损转移的可靠工艺，以实现复合功能结构，并进一步将材料种类拓展至聚合物、有机/无机杂化体

系，甚至生物大分子。此外，在二维维度限制下，关注新的界面效应及物理过程，探索载流子微观动力学行为及材料构性关系等关键问题。随着材料体系的不断丰富，以及对相关科学问题的全面理解，开发面向基于二维有机半导体的集成技术，实现从原型设计走向新功能器件，也为各种非传统应用创造更多机遇，如生物传感、人工智能和神经形态计算等。

致 谢

裴梦皎，李雅婷，鲁婷婷在本工作中的贡献相同，感谢江苏省“青蓝工程”中青年学术带头人资助计划、国家自然科学基金面上项目（批准号：61774080）、国家自然科学基金中日韩A3前瞻计划项目（批准号：51861145202）的支持。

参考文献

- [1] Zhang J, Geng H, Virk T S, et al. *Adv. Mater.*, 2012, **24**(19): 2603-2607
- [2] Wang C, Dong H, Jiang L, et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**(2): 422-500
- [3] Wakahara T, Sathish M, Miyazawa K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(29): 9940-9944
- [4] Gierschner J, Varghese S, Park S Y. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, **4**(3): 348-364
- [5] Liu X, Sang M, Lin H, et al. *Chem-Eur J*, 2020, **26**(14): 3103-3112
- [6] Kang S W, Choi J, Ju B K, et al. *J. Nanosci. Nanotech.*, 2020, **20**(11): 6688-6691
- [7] Lee C, Jeong J, Kim H, et al. *Acs Appl. Mater. Inter.*, 2019, **11**(51): 48113-48120
- [8] Nojima H, Kobayashi T, Nagase T, et al. *Sci Rep-Uk*, 2019, **9**(1): 20346
- [9] Fielding P E, Gutman F. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**(2): 411-419
- [10] Karl N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1989, **171**(1): 157-177
- [11] Sirringhaus H. *Adv. Mater.*, 2014, **26**(9): 1319-1335
- [12] Lee S, Koo B, Park J G, et al. *Mrs Bull*, 2006, **31**(6): 455-459
- [13] Subramanian V, Chang P C, Lee J B, et al. *Ieee T. Compon. Pack. T.*, 2005, **28**(4): 742-747
- [14] Nomoto K, Hirai N, Yoneya N, et al. *Ieee T. Electron. Dev.*, 2005, **52**(7): 1519-1526
- [15] Tsumura A, Koezuka H, Ando T. *Applied Physics Letters*, 1986, **49**(18): 1210-1212
- [16] Burroughes J H, Jones C A, Friend R H. *Nature*, 1988, **335**(6186): 137-141
- [17] Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(2): 99-117
- [18] Bao Z, Dodabalapur A, Lovinger A J. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(26): 4108-4110
- [19] Sirringhaus H, Tessler N, Friend R H. *Science*, 1998, **280**(5370): 1741-1744
- [20] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, et al. *Nature*, 1999, **401**(6754): 685-688
- [21] McCulloch I, Heeney M, Bailey C, et al. *Nat Mater*, 2006, **5**(4): 328-333
- [22] Hamadani B H, Gundlach D J, McCulloch I, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(24): 243512
- [23] Gao P, Beckmann D, Tsao H N, et al. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(2): 213-216
- [24] Tsao H N, Cho D M, Park I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(8): 2605-2612
- [25] Li J, Zhao Y, Tan H S, et al. *Sci. Rep.*, 2012, **2**: 754
- [26] Luo C, Kyaw A K, Perez L A, et al. *Nano Lett*, 2014, **14**(5): 2764-2771
- [27] Back J Y, Yu H, Song I, et al. *Chem. Mater.*, 2015, **27**(5): 1732-1739
- [28] Luo H W, Yu C M, Liu Z T, et al. *Sci. Adv.*, 2016, **2**(5): e1600076
- [29] Yao Y, Dong H, Liu F, et al. *Adv Mater*, 2017, **29**(29): 1701251
- [30] Nketia-Yawson B, Jung A R, Nguyen H D, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(38): 32492-32500
- [31] Park Y, Jung J W, Kang H, et al. *Nano Lett.*, 2019, **19**(2): 1028-1032
- [32] Kudo K, Yamashina M, Moriizumi T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1984, **23**(1): 130
- [33] Clarisse C, Riou M T, Gauneau M, et al. *Electron. Lett.*, 1988, **24**(11): 674-675
- [34] Horowitz G, Fichou D, Peng X Z, et al. *Solid State Commun.*, 1989, **72**(4): 381-384
- [35] Horowitz G, Peng X-Z, Fichou D, et al. *Synthetic Met.*, 1992, **51**(1): 419-424
- [36] Gundlach D J, Lin Y Y, Jackson T N, et al. *IEEE Eletr. Device. L.*, 1997, **18**(3): 87-89
- [37] Lin Y Y, Gundlach D J, Nelson S F, et al. *IEEE Eletr. Device. L.*, 1997, **18**(12): 606-608
- [38] Schon J H, Kloc C, Batlogg B. *Organ. Electr.*, 2000, **1**(1): 57-64
- [39] Jurchescu O D, Baas J, Palstra T T M. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(16): 3061-3063
- [40] Jurchescu O D, Popinciuc M, van Wees B J, et al. *Adv. Mater.*, 2007, **19**(5): 688-692
- [41] Minemawari H, Yamada T, Matsui H, et al. *Nature*, 2011, **475**(7356): 364-367
- [42] Yuan Y, Giri G, Ayzner A L, et al. *Nat. Commun.*, 2014, **5**: 3005
- [43] Liu J, Zhang H, Dong H, et al. *Nat. Commun.*, 2015, **6**: 10032
- [44] Zhang Z, Jiang L, Cheng C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**(17): 5206-5209
- [45] Chu M, Fan J X, Yang S, et al. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(38): 1803467
- [46] Deng W, Zhang X, Dong H, et al. *Mater. Today*, 2019, **24**: 17-25
- [47] Zhang J, Tan J H, Ma Z Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(2): 558-561

- [48] Wang Q, Qian J, Li Y, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**(19): 3191-3198
- [49] Xu C, He P, Liu J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016, **55**(33): 9519-9523
- [50] Zhang Y, Qiao J, Gao S, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, **116**(1): 016602
- [51] Song L, Wang Y, Gao Q, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**(21): 18127-18133
- [52] Wu B, Zhao Y, Nan H, et al. *Nano Lett.*, 2016, **16**(6): 3754-3759
- [53] Kloc C, Simpkins P G, Siegrist T, et al. *J. Cryst. Growth*, 1997, **182**(3-4): 416-427
- [54] Ogle J, Lahiri N, Jaye C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**: 2006920
- [55] Wang Q J, Juarez-Perez E J, Jiang S, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**(6): 1318-1323
- [56] Defaux M, Gholamrezaie F, Wang J B, et al. *Adv. Mater.*, 2012, **24**(7): 973-978
- [57] Zhang F J, Di C A, Berdunov N, et al. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(10): 1401-1407
- [58] Chen H L, Dong S H, Bai M L, et al. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(12): 2113-2120
- [59] Wang C C, Rivnay J, Himmelberger S, et al. *Acs Appl. Mater. Inter.*, 2013, **5**(7): 2342-2346
- [60] Dai F H, Liu X Y, Yang T Z, et al. *Acs Appl. Mater. Inter.*, 2019, **11**(7): 7226-7234
- [61] Vladimirov I, Kellermeier M, Gessner T, et al. *Nano Lett.*, 2018, **18**(1): 9-14
- [62] Fan C C, Zoombelt A P, Jiang H, et al. *Adv. Mater.*, 2013, **25**(40): 5762-5766
- [63] Jiang L, Dong H L, Meng Q, et al. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(18): 2059-2063
- [64] Li L Q, Gao P, Schuermann K C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(26): 8807-8809
- [65] Wu K J, Li H W, Li L Q, et al. *Langmuir*, 2016, **32**(25): 6246-6254
- [66] Li L Q, Gao P, Wang W C, et al. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2013, **52**(48): 12530-12535
- [67] Shan L, Liu D Q, Li H, et al. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(22): 3418-3423
- [68] Wang B H, Zhu T, Huang L Z, et al. *Org. Electr.*, 2015, **24**: 170-175
- [69] Zhang Y, Guo Y, Song L, et al. *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**(43): 11246-11251
- [70] Li Z D, Liu H, Ouyang C, et al. *Adv. Func. Mater.*, 2016, **26**(2): 165-180
- [71] Meng Q, Zhang F, Zang Y, et al. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(7): 1264 - 1269
- [72] Qian J, Jiang S, Li S, et al. *Adv. Mater. Technol.*, 2018, **4**(5): 1800182
- [73] Jiang L, Dong H, Meng Q, et al. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(18): 2059-2063
- [74] Xiao Y, Fang X, Deng W, et al. *Adv. Mater. Interfaces*, 2020, **7**(3): 1901753
- [75] Jiang S, Qian J, Duan Y, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**(23): 6755-6760
- [76] Kim Y J, Kim N K, Park W T, et al. *Adv. Func. Mater.*, 2019, **29**(23): 1807786
- [77] Zuo G, Linares M, Upreti T, et al. *Nature Mater.*, 2019, **18**(6): 588-593
- [78] Zhou Z, Wu Q, Wang S, et al. *Adv. Sci.*, 2019, **6**(19): 1900775
- [79] Wang Q, Juarez-Perez E J, Jiang S, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**(6): 1318-1323
- [80] Wang J, Wu X, Pan J, et al. *Adv. Mater.*, 2020, **32**(38): 2003315
- [81] Wang Q, Yang F, Zhang Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**(16): 5339-5342
- [82] Yang Y, Liu Z, Chen J, et al. *Adv. Sci.*, 2018, **5**(11): 1801497
- [83] Zhu X, Zhang Y, Ren X, et al. *Small*, 2019, **15**(34): 1902187
- [84] Shirakawa H, Ito T, Ikeda S. *Polym. J.*, 1973, **4**(4): 460-462
- [85] Shirakawa H, Ikeda S. *Synthetic Met.*, 1980, **1**(2): 175-184
- [86] Fincher C R, Chen C E, Heeger A J, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **48**(2): 100-104
- [87] Shirakawa H, Louis E J, Macdiarmid A G, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1977, (16): 578-580
- [88] Ikehata S, Kaufer J, Woerner T, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**(13): 1123-1126
- [89] Chung T C, Moraes F, Flood J D, et al. *Phys. Rev. B*, 1984, **29**(4): 2341-2343
- [90] Moses D, Denenstein A, Chen J, et al. *Phys. Rev. B*, 1982, **25**(12): 7652-7660
- [91] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **42**(25): 1698-1701
- [92] Takayama H, Linliu Y R, Maki K. *Phys. Rev. B*, 1980, **21**(6): 2388-2393
- [93] Devreese J T. *Encyclopedia Appl. Phys.*, 1996, **14**: 383-409
- [94] Frohlich H. *Adv. Phys.*, 1954, **3**(11): 325-361
- [95] Feynman R P. *Phys. Rev.*, 1955, **97**(3): 660-665
- [96] Gelman D, Spruch L. *J. Math. Phys.*, 1969, **10**(12): 2240-2254
- [97] Peeters F M, Xiaoguang W, Devreese J T. *Phys. Rev. B*, 1986, **33**(6): 3926-3934
- [98] Holstein T. *Ann. Phys.-New York*, 1959, **8**(3): 325-342
- [99] Holstein T. *Ann. Phys.-New York*, 1959, **8**(3): 343-389
- [100] Wang L J, Peng Q, Li Q K, et al. *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**(4): 044506
- [101] Yang T, Wu Q, Dai F, et al. *Adv. Func. Mater.*, 2019, **30**(20): 1903889
- [102] Ortmann F, Bechstedt F, Hannewald K. *New J. Phys.*, 2010, **12**(2): 023011
- [103] Fratini S, Nikolka M, Salleo A, et al. *Nat. Mater.*, 2020, **19**(5): 491-502
- [104] Ortmann F, Bechstedt F, Hannewald K. *Phys. status solidi (b)*, 2011, **248**(3): 511-525
- [105] Oberhofer H, Reuter K, Blumberger J. *Chem. Rev.*, 2017, **117**(15): 10319-10357
- [106] Park S K, Kim J H, Park S Y. *Adv. Mater.*, 2018, **30**(42): 1704759
- [107] Sirringhaus H, Sakanoue T, Chang J-F. *Phys. status solidi (b)*, 2012, **249**(9): 1655-1676
- [108] Troisi A. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**(5): 2347-2358
- [109] Duke C B, Schein L B. *Phys. Today*, 1980, **33**(2): 42-

- 48
- [110] 胡文平. 有机场效应晶体管. 北京: 科学出版社, 2011. 55; Wenping Hu, *Organic field-effect transistor*, Beijing Science Press, 2011.55, China
- [111] Alves H, Molinari A S, Xie H X, et al. *Nature Mater.*, 2008, **7**(7): 574-580
- [112] Mattheus C C, Dros A B, Baas J, et al. *Synthetic Met.*, 2003, **138**(3): 475-481
- [113] Warta W, Karl N. *Phys. Rev. B*, 1985, **32**(2): 1172-1182
- [114] Simonetti O, Giraudet L. *Polym. Int.*, 2019, **68**(4): 620-636
- [115] Hatch R C, Huber D L, H?chst H. *Phys. Rev. B*, 2009, **80**(8): 081411
- [116] Kenkre V M, Andersen J D, Dunlap D H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**(10): 1165-1168
- [117] Deraedt H, Lagendijk A. *Phys. Rev. B*, 1983, **27**(10): 6097-6109
- [118] Pei M, Guo J, Zhang B, et al. *Adv. Phys.: X*, 2020, **5**(1): 1747945
- [119] Lu N D, Li L, Banerjee W, et al. *J. Appl. Phys.*, 2015, **118**(4): 045701
- [120] Fratini S, Mayou D, Ciuchi S. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**(14): 2292-2315
- [121] McMahon D P, Troisi A. *Chem. phys. chem.*, 2010, **11**(10): 2067-2074
- [122] Tessler N, Preezant Y, Rappaport N, et al. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(27): 2741-2761
- [123] Coropceanu V, Cornil J, da Silva D A, et al. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(4): 926-952
- [124] Schmeichel R. *Phys. Rev. B*, 2002, **66**(23): 235206
- [125] Bredas J L, Calbert J P, da Silva D A, et al. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, **99**(9): 5804-5809
- [126] Shuai Z, Li W, Ren J, et al. *J. Chem. Phys.*, 2020, **153**(8): 080902
- [127] Marcus R A. *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**(5): 979-989
- [128] Marcus R A. *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**(3): 599-610
- [129] Marcus R A. *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**(4): 872-877
- [130] Asadi K, Kronemeijer A J, Cramer T, et al. *Nat. Commun.*, 2013, **4**: 1710
- [131] van der Kaap N J, Katsouras I, Asadi K, et al. *Phys. Rev. B*, 2016, **93**(14): 140206
- [132] Jiang Y Q, Geng H, Shi W, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**(13): 2267-2273
- [133] Jiang Y Q, Geng H, Li W T, et al. *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, **15**(3): 1477-1491
- [134] Nan G J, Yang X D, Wang L J, et al. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(11): 115203
- [135] Geng H, Peng Q, Wang L J, et al. *Adv. Mater.*, 2012, **24**(26): 3568-3572
- [136] Emin D. *Adv. Phys.*, 1975, **24**(3): 305-348
- [137] Yin J, Chen R F, Zhang S L, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**(30): 14778-14785
- [138] Yavuz I, Martin B N, Park J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(8): 2856-2866
- [139] Lee P A, Ramakrishnan T V. *Rev. Mod. Phys.*, 1985, **57**(2): 287-337
- [140] Bassler H. *Phys. Status Solidi B*, 1993, **175**(1): 15-56
- [141] Coehoorn R, Pasveer W F, Bobbert P A, et al. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(15): 155206
- [142] Fishchuk I I, Arkhipov V I, Kadashchuk A, et al. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**(4): 045210
- [143] Vissenberg M C J M, Matters M. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**(20): 12964-12967
- [144] Koller G, Berkebile S, Oehzelt M, et al. *Science*, 2007, **317**(5836): 351-355
- [145] Koch N, Vollmer A, Salzmann I, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**(15): 156803
- [146] Kakuta H, Hirahara T, Matsuda I, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**(24): 247601
- [147] Shehu A, Quiroga S D, D'Angelo P, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**(24): 246602
- [148] Fratini S, Ciuchi S, Mayou D, et al. *Nat. Mater.*, 2017, **16**(10): 998-1002
- [149] Wang Q, Juarez-Perez E J, Jiang S, et al. *Phys. Rev. Mater.*, 2020, **4**(4): 044604
- [150] Sharma A, Zhang L, Tollerud J O, et al. *Light: Science & Applications*, 2020, **9**(1): 116
- [151] Zhao H, Zhao Y, Song Y, et al. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 5589
- [152] Schweicher G, D'Avino G, Ruggiero M T, et al. *Adv. Mater.*, 2019, **31**(43): 1902407
- [153] Rolin C, Kang E, Lee J H, et al. *Nat. Commun.*, 2017, **8**: 14975
- [154] Fraboni B, DiPietro R, Castaldini A, et al. *Org. Electr.*, 2008, **9**(6): 974-978
- [155] Lin L L, Li X, Tian G J, et al. *Theor. Chem. Acc.*, 2014, **133**(9): 1551
- [156] Chu T S, Liu Y. *Org. Electr.*, 2018, **53**: 165-184
- [157] Huber R G, Margreiter M A, Fuchs J E, et al. *J. Chem. Inf. Model.*, 2014, **54**(5): 1371-1379
- [158] Tsuzuki S, Honda K, Azumi R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(41): 12200-12209
- [159] Fratini S, Nikolka M, Salleo A, et al. *Nature Mater.*, 2020, **19**(5): 491-502
- [160] Kirova N, Bussac M N. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**(23): 235312
- [161] Hulea I N, Fratini S, Xie H, et al. *Nat. Mater.*, 2006, **5**(12): 982-986
- [162] Jiang S, Wang Q, Qian J, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**(23): 26267-26275
- [163] Sosorev A Y. *Materials & Design*, 2020, **192**: 108730
- [164] Sharma A, van Oost F W A, Kemerink M, et al. *Phys. Rev. B*, 2012, **85**(23): 235302
- [165] Demeyu L, Stafstr?m S, Bekele M. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**(15): 155202
- [166] Fratini S, Quemerais P. *Eur. Phys. J. B*, 2000, **14**(1): 99-113
- [167] Fratini S, Xie H, Hulea I N, et al. *New J. Phys.*, 2008, **10**(3): 033031
- [168] Jiang S, Qian J, Wang Q, et al. *Adv. Electr. Mater.*, 2020, **6**(7): 2000136
- [169] Wang Q, Jiang S, Qian J, et al. *Sci. Rep.*, 2017, **7**(1): 7830
- [170] Chen H, Xing X, Zhu M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**(37): 34188-34195
- [171] Wang Q, Jiang S, Zhang B, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**(4): 1466-1472

- [172] Peng B, Cao K, Lau A H Y, *et al. Adv. Mater.*, 2020, **32**(34): 2002281
- [173] Jiang C, Choi H W, Cheng X, *et al. Science*, 2019, **363**(6428): 719 - 723
- [174] Panigrahi D, Kumar S, Dhar A. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, **111**(17): 173501
- [175] Liu C, Xu Y, Noh Y Y. *Materials Today*, 2015, **18**(2): 79-96
- [176] Wang H, Ji Z Y, Liu M, *et al. Sci. China Ser. E*, 2009, **52**(11): 3105-3116
- [177] Deng W, Lv Y, Zhang X, *et al. Mater. Today*, 2020, **24**: 17-25
- [178] Duan Y, Qian J, Guo J, *et al. Adv. Electr. Mater.*, 2020, **6**(9): 2000438
- [179] Duan S, Wang T, Geng B, *et al. Adv. Mater.*, 2020, **32**(12): 1908388
- [180] Yamamura A, Watanabe S, Uno M, *et al. Sci. Adv.*, 2018, **4**(2): eaao5758
- [181] Uno M, Isahaya N, Cha B-S, *et al. Adv. Electr. Mater.*, 2017, **3**(1): 1600410
- [182] Brown A R, Pomp A, Hart C M, *et al. Science*, 1995, **270**(5238): 972-974
- [183] Khim D, Ryu G S, Park W T, *et al. Adv. Mater.*, 2016, **28**(14): 2752-2759
- [184] Peng B, Huang S, Zhou Z, *et al. Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**(29): 1700999
- [185] Wang Z, Huang L, Zhu X, *et al. Adv. Mater.*, 2017, **29**(38): 1703192
- [186] Kim R H, Kim H J, Bae I, *et al. Nat. Commun.*, 2014, **5**: 3583
- [187] Naber R C G, Tanase C, Blom P W M, *et al. Nature Mater.*, 2005, **4**(3): 243-248
- [188] Tripathi A K, van Breemen A J, Shen J, *et al. Adv. Mater.*, 2011, **23**(36): 4146-4151
- [189] Xu M, Zhang X, Li S, *et al. J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**(43): 13477-13485
- [190] Qian J, Jiang S, Wang Q, *et al. Sci. Rep.*, 2018, **8**(1): 532
- [191] Qian J, Jiang S, Wang Q, *et al. RSC Adv.*, 2018, **8**(51): 29164-29171
- [192] Pei M, Qian J, Jiang S, *et al. J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, **10**(10): 2335-2340
- [193] Liu X, Luo X, Nan H, *et al. Adv. Mater.*, 2016, **28**(26): 5200-5205
- [194] Chen X, Liu X, Wu B, *et al. Nano Lett.*, 2017, **17**(10): 6391-6396
- [195] Lu Z, Xu Y, Yu Y, *et al. Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**(9): 1907951
- [196] Wang C, Ren X, Xu C, *et al. Adv. Mater.*, 2018, **30**(16): 1706260
- [197] Cao M, Zhang C, Cai Z, *et al. Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 756
- [198] Guo J, Jiang S, Pei M, *et al. Adv. Electr. Mater.*, 2020, **6**(6): 2000062
- [199] Shi Y, Jiang L, Liu J, *et al. Nat. Commun.*, 2018, **9**(1): 2933
- [200] Zhong Y-N, Wang T, Gao X, *et al. Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**(22): 1800854
- [201] Danesh C D, Shaffer C M, Nathan D, *et al. Adv. Mater.*, 2019, **31**(18): 1808032
- [202] Dai S, Wu X, Liu D, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(25): 21472-21480
- [203] Gao S, Liu G, Yang H, *et al. ACS Nano*, 2019, **13**(2): 2634-2642
- [204] Sun J, Oh S, Choi Y, *et al. Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**(47): 1804397
- [205] Hu D C, Yang R, Jiang L, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**(7): 6463-6470
- [206] Wang H L, Zhao Q, Ni Z J, *et al. Adv. Mater.*, 2018, **30**(46): 1803961
- [207] Lee M, Lee W, Choi S, *et al. Adv. Mater.*, 2017, **29**(28): 1700951
- [208] Wang S, Chen C, Yu Z, *et al. Adv. Mater.*, 2019, **31**(3): 1806227
- [209] Qin S, Wang F, Liu Y, *et al. 2D Mater.*, 2017, **4**(3): 035022
- [210] Fang L, Dai S, Zhao Y, *et al. Adv. Electr. Mater.*, 2019, **6**(1): 1901217
- [211] Yang C D, Qian J, Jiang S, *et al. Adv. Opt. Mater.*, 2020, **8**(13): 2000153
- [212] Shen H, He Z, Jin W, *et al. Adv. Mater.*, 2019, **31**(48): 1905018

附录

A. 载流子迁移率的测量

表征有机半导体性能的重要参数之一是载流子的输运能力，主要由载流子迁移率 (μ) 来衡量。 μ 是指单位电场下载流子的漂移速度，反映了不同电场下载流子在半导体中的迁移能力。通常在传统的无机半导体中，载流子迁移率相对较高，可以采用霍尔效应等方法来测量迁移率^[1]，但对于大多数无定形的有机半导体来说，较低的迁移率使得霍尔效应等方法无法适用。因此了解适用于有机半导体迁移率的测量方法以及其应用场景对于准确评价器件的电学性能是至关重要的^[2,3]。接下来将简要介绍几种适用有机半导体的迁移率测量方法。

1. 飞行时间法

飞行时间法 (TOF) 是测量有机无序体系中载流子迁移率最为普遍的方法之一^[4]。通过对透明电极/有机半导体/电极的夹心式结构施加适当的直流电压来测量迁移率，在光脉冲的激发下，透明电极一侧将会产生电子-空穴对，电子或空穴（由电场方向决定）会在电场的驱动下向另一侧的电极漂移。载流子穿过有机半导体层到达对面电极时，会使电流急剧下降并出现一个明显转折点，该点处的时间即为 t_0 （称其为飞行时间）。假设有机半导体厚度为 d_0 ，施加的直流电压为 V ，即载流子的迁移率为：

$$\mu = V/E = d_0^2/Vt_0 \quad (1)$$

以上计算方法还需满足：光生载流子的寿命需要比其飞行时间长；有机半导体层的厚度足以保证光无法穿透（通常大于 1 μm ），使得电子-空穴对仅在透明电极附近产生。由于该方法是通过回路形成感应电荷来测量，因此电极/有机半导体的接触质量对测量结果影响较小，在不同的电场方向下可以分别研究空穴和电子的迁移率，这也是 TOF 法的一大优势。

2. 有机场效应晶体管法

决定场效应晶体管器件工作速度的常用指标是场效应迁移率 (μ_{FET})，即单位电场下平均载流子漂移速度。有机场效应晶体管由源极、漏极、栅极、栅绝缘

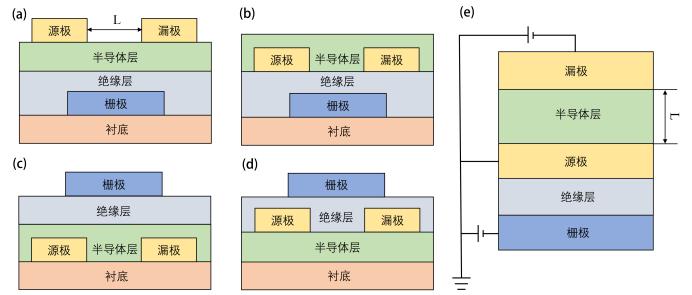


图 16. 有机场效应晶体管器件结构。(a) 底栅顶接触晶体管结构。(b) 底栅底接触晶体管结构。(c) 顶栅底接触晶体管结构。(d) 顶栅顶接触晶体管结构。(e) 垂直晶体管结构（其中 L 为有机半导体层的沟道长度）。

层和有机半导体沟道层组成，可以分为平面结构和垂直结构两大类^[5]。目前，平面结构的场效应晶体管在有机电子学中被广泛研究，依据栅极和绝缘层的位置关系以及半导体层和源漏电极的位置关系，器件结构可分为底栅顶接触、底栅底接触、顶栅底接触和顶栅顶接触四种（图 16(a-d)）。然而要实现平面型晶体管的商业化应用，在大电流密度、超快工作速度和突出的柔性方面还面临着巨大的挑战，在这种背景下提出了垂直有机场效应晶体管结构^[6,7]（图 16(e)）。由垂直堆叠的源漏电极组成的垂直有机场效应晶体管由于其固有的短沟道长度和独特的工作原理，可以为解决上述问题提供有效的途径，有望实现晶体管的大规模商业应用。

有机场效应晶体管法是测量有机场效应晶体管器件中载流子迁移率的一种通用方法^[8-10]，迁移率主要从器件的电学特性中获取，即从线性区和饱和区转移特性曲线中得到 $I_{\text{SD}} - V_{\text{G}}$ 表达式。

线性区：

$$I_{\text{SD}} = W/L * \mu C_{\text{i}}(V_{\text{G}} - V_{\text{T}})V_{\text{SD}} \quad (2)$$

饱和区：

$$I_{\text{SD}} = W/2L * \mu C_{\text{i}}(V_{\text{G}} - V_{\text{T}})^2 \quad (3)$$

其中 I_{SD} 代表源漏电流， V_{SD} 代表源漏电压， V_{G} 代表栅压， V_{T} 代表阈值电压， C_{i} 代表单位面积电容， W 和 L 分别为沟道宽度和长度。线性区的迁移率是由 $I_{\text{SD}} - V_{\text{G}}$ 曲线上的斜率计算得到的：

$$\mu = L/WC_{\text{i}}V_{\text{SD}} * \partial I_{\text{SD}}/\partial V_{\text{G}} \quad (4)$$

而饱和区的迁移率可由 $I_{SD}^{1/2} - V_G$ 曲线上的斜率得到：

$$\mu = 2L/WC_i * (\partial \sqrt{I_{SD}} / \partial V_G)^2 \quad (5)$$

有机场效应晶体管中的载流子迁移率还受到很多因素的影响，如半导体、栅绝缘层、界面和接触特性以及温度、电压等外部因素。在有机场效应晶体管中，通常电荷仅在靠近有机半导体和栅绝缘层界面的几纳米沟道内输运，因此载流子迁移率极易受到有机半导体自身的结构缺陷，栅绝缘层的表面极性和表面化学结构引起的陷阱的影响。栅绝缘层的介电常数也会影响迁移率，由于导电沟道内载流子在栅绝缘层表面诱导的极化与载流子运动耦合，迁移率可能会随着介电常数的增加而降低。另外，源漏电极和有机半导体界面的接触电阻也对迁移率起着重要作用，尤其当沟道长度尺度缩减并且器件在低电压下工作时，接触电阻的影响越来越重要。并且在底栅顶接触和顶栅底接触晶体管结构中还要考虑从源漏电极到栅绝缘层表面的体电阻的影响，如果半导体层过厚，大的体电阻也会导致迁移率的下降。除此之外，在不同的载流子输运体系下，迁移率会随温度改变而变化，例如在能带型输运，迁移率随着温度的降低而增加，而在跃迁型输运，迁移率随温度的变化则相反。有时还会发现迁移率与栅极电压有关， V_G 可以调制电荷载流子密度，从而影响迁移率。由于电场分布的不同，从转移特性曲线中提取出来的迁移率也有所不同，当器件工作在饱和区时，较大的载流子注入能够很好地填充半导体/绝缘体界面处的陷阱能级，因而大多数情况下饱和区的迁移率大于线性区的迁移率，通常采用饱和区的迁移率公式来计算有机场效应晶体管中的载流子迁移率。

有机场效应晶体管法仍然存在一定的局限性：相较于 TOF 法，有机场效应晶体管法测得的有机半导体的迁移率一般更低，因为它测量的是半导体表面的迁移率而不是体内迁移率，更易受外界因素的影响。并且有机场效应晶体管法只能测量有机场效应晶体管的空穴迁移率，电子迁移率由于绝缘体表面羟基、空气中氧气和水等对电子的吸收而难以测量。尽管存在上述条件的限制，有机场效应晶体管法仍然是用于测量晶体管结构下载流子迁移率的有利选择。

3. 空间电荷限制电流法

空间电荷限制电流法 (SCLC) 采用类似于 TOF 法的夹心式器件结构，通过在有机半导体两端的金属

电极上施加脉冲式电压进行测试 [11–13]。通常，电子或空穴注入可以通过选择不同功函数的金属电极来决定。SCLC 法适合于测量低迁移率的有机半导体，并且电极与半导体之间需要为欧姆接触来保证载流子的有效注入。在较低的电场条件下，电流密度正比于外加电压：

$$J = n_0 q \mu \frac{V}{D} \quad (6)$$

其中， J 代表电流密度， n_0 代表载流子密度， V 为外加电压， D 代表器件的薄膜厚度。随着电场的升高，有机半导体中的缺陷态逐渐被填满，进入了无陷阱的空间电荷限制区，此时迁移率可以由 Child 公式得出：

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{E^2}{D} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{V^2}{D^3} \quad (7)$$

其中， ε_0 为真空介电常数， ε_r 为半导体材料的相对介电常数。需要注意的是，SCLC 法的测试通常适合于低电压区，这是因为过高的电场易引起电流密度较大，导致焦耳热载流子形成，使得迁移率随电场发生变化。

4. 瞬态电致发光法

瞬态电致发光法 (Transient EL) 通过对单层/多层有机发光二极管器件施加一个矩形电压脉冲，可以收集到一个随时间变化的电致发光信号，用以测量载流子迁移率 [14,15]。在矩形脉冲的作用下，空穴和电子分别从阳极和阴极注入，经过一定的延迟时间后，空穴流和电子流的前锋会在有机发光半导体中或者相关界面处发生复合发光。不同的脉冲电压对应不同的EL发光的延迟时间，对应的迁移率由下列等式得到：

$$\mu = L_d^2 / (t_d * V) \quad (8)$$

其中 L_d 代表发光层厚度， t_d 代表延迟时间， V 代表脉冲电压。由于开始发光和脉冲电压的延迟时间通常被认为和发光器件中少数载流子的迁移率相关，因此 t_d 确定的是少数载流子的迁移率。

5. 其他方法

闪光光解时间分辨微波传导 (TRMC) 技术在测试过程中不需要使用电极 [16]，通常用于测量聚合物稀溶

液中的载流子迁移率，该方法可以得到微波相位的变化，振幅的衰减以及迁移率与频率的关系。

电压调制毫米波谱法 (VMS) 可以测量介观尺度下共轭聚合物的迁移率^[17]，突破了 TRMC 技术频率范围窄（仅在 X 射线波段），无法测试带电极器件以及无法区分电子和空穴迁移率的局限性。

交流阻抗谱法 (IS) 是测量迁移率的一种有效方法^[18,19]。交流阻抗分析仪可以独立采集和处理数据，从而消除由多个仪器联合带来的系统误差。绘制器件电容随频率变化的曲线 ($C - f$)，以及负电纳增量随频率变化的曲线：

$$-\Delta B = -2\pi f(C - C_{\text{geo}}) \quad (9)$$

其中 B 代表电纳， f 代表交流信号的频率， C 代表器件电容， C_{geo} 代表器件的几何电容。从曲线中可以得到负电纳增量的最大值，其对应的频率即为载流子弛豫时间的倒数 τ_r^{-1} 。由此可以得到载流子的平均度越时间 $\tau_{\text{DC}} = 0.56\tau_r$ ，最终载流子迁移率由 TOF 方法中的公式 $\mu = d_0/t_r E$ 得到。与 TOF 方法相比，IS 法可测量纳米级薄膜厚度的有机半导体迁移率，并且器件制备条件更为简单。

表面声波法利用有机半导体和固体声表面波的相互作用来测量迁移率^[20]。通过将被测量的半导体薄膜放在压电晶体表面上产生的表面波范围内，使场表面波与半导体薄膜耦合，驱动载流子沿着声表面波输运方向移动。这种方法一般适用于测量迁移率较低的有机半导体材料，迁移率由耦合电压大小和耦合前后输运波振幅计算得到，公式为：

$$I_{\text{ac}} = \mu P / L_s v \quad (10)$$

其中 I_{ac} 代表声电电流， P 代表声功率， L_s 代表待测样品两极间距离， v 为表面声波速。

与 FR TRMC 技术类似，太赫兹方法允许在短的长度和时间尺度内评估电荷输运特性^[21]，可以突出分子振动对单晶输运的影响，为发展与动态无序、杂质和缺陷相关的局域理论奠定基础。经典的太赫兹时域光谱实验通常在单晶或薄膜上通过脉冲非接触评估体输运。最近由 Kersting 等人开发的太赫兹电调制光谱技术可以精确区分空穴和电子的贡献^[22]，评估材料的界面本征输运特性，电荷通过金属氧化物半导体结构的栅压产生，由太赫兹脉冲探测电荷输运，甚至

可以通过改进设计在有机场效应晶体管结构下进行测量。但是目前在电荷输运测量领域，太赫兹技术的使用仍然很少，还需要解决有机材料连续暴露在激光脉冲下的退化等问题，以便在新的高性能分子半导体上建立包含各种不同长度和时间尺度的电荷输运的完整图像。

B. 有机场效应晶体管中接触电阻的测量

有机场效应晶体管是有机半导体的重要应用之一，在有机场效应晶体管中，当金属和半导体的界面存在较大能级差时，载流子不能有效地注入到半导体中，会产生较大的接触电阻。随着半导体性能的不断提高，接触电阻越来越重要，它会影响载流子迁移率、器件稳定性和集成度等等，在这一节中将介绍测量接触电阻的主要方法。

1. 转移曲线法

转移曲线法 (TLM，不同于第三章的 TLM 模型) 是测量有机场效应晶体管中接触电阻时广泛使用的方法^[23,24]。这种方法非常简单，当 $V_D \ll V_G - V_T$ 时，接触电阻可以直接由线性区的电流推导出来，如公式 (11)、(12) 所示：

$$R_{\text{ON}} = R_{\text{ch}} + R_c = \frac{L}{WC\mu(V_G - V_T)} + R_c \quad (11)$$

$$R \times W = \frac{L}{C\mu(V_G - V_T)} + R_c \times W \quad (12)$$

其中 $R_{\text{ON}} = V_D/I_D$ 为器件输入电阻， R_{ch} 为沟道电阻， R_c 为接触电阻， L 为沟道长度。从式中可以看出在电流响应的线性范围内，沟道电阻和沟道的长度成正比，而接触电阻和沟道长度无关。通过测量一系列不同沟道长度的器件的总电阻，做归一化沟道宽度的电阻 $R_{\text{ON}}W$ 和沟道长度的关系图^[25]，外延直线得到的截距就是归一化接触电阻 R_cW ，所以又可以将转移曲线法称为外延法。

然而，这种方法也存在着明显的缺点。比如，这种方法需要测量一系列具有不同沟道长度的器件，容易受到制备条件的影响。其次，在线性区测量，接触电阻不能偏离欧姆定律，但是在较低的漏电压下，电流很容易受到其他因素的影响。此外，由于实际测量时，电势并不是主要降落在源极，所以该方法无法区

分源极和漏极的接触电阻。

2. 四探针法

另一种估计接触电阻的常用方法是四探针法^[26-28]。在源漏电极之间引入两个新的电极，当施加一定的栅压使器件工作时，两个额外电极测到的电压分别记为 V_1 , V_2 ，它们之间的电压差独立于沟道电阻。假设沟道中的电势降是线性的，沟道电压降 V_{ch} 可以用式 (13) 来估计：

$$\Delta V_{ch} = (V_2 - V_1) \frac{L_1}{L_2 - L_1} \quad (13)$$

其中 L_1 , L_2 分别是两个新电极和源极之间的距离。另外，相应的源漏极的电势降可以用式 (14) 和式 (15) 来估计：

$$\Delta V_S = V_1 - (V_2 - V_1) \frac{L_1}{L_2 - L_1} \quad (14)$$

$$\Delta V_D = V_D - \frac{V_1(L_2 - L_1) - V_2(L_1 - L)}{L_2 - L_1} \quad (15)$$

利用源漏电极的电势降和电流的比值就可以获得对应的沟道电阻和源漏接触电阻。四探针方法的原理也很简单，但是它会受到沟道均匀性的限制，另外还需要保证两个新电极不能影响原来器件工作时的电势分布，所以一般将新电极置于导电沟道的边缘。

3. Y 函数法

Y 函数法 (YFM) 已被证明是提取硅基金属氧化物半导体场效应晶体管参数的一种简单且有效的方法^[29]，它的一个重要特征是可以区分源极和漏极对接触电阻的贡献。不同于测量迁移率时经常使用的饱和区 $I - V$ 关系，YFM 的测量稍显复杂，它使用的是线性区 $I - V$ 关系^[30]：

$$I_D = g_D \times V_D = \frac{W}{L} Q_i \mu_{eff} \times V_D \quad (16)$$

其中 g_D 是沟道电导， V_D 是漏极电压， Q_i 是单位面积的沟道电荷， μ_{eff} 是有效迁移率。当考虑接触电阻 R_{sd} 时，在沟道电荷强聚集的情况下 ($Q_i \approx C_i(V_G - V_T)$)，有效迁移率效应为：

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_0}{1 + \theta(V_G - V_T)} \quad (17)$$

其中 μ_0 是低场迁移率，代表了器件的本征载流子迁移率， θ 是迁移率衰减系数，包含接触电阻的贡献。此时，漏电流可以表示为：

$$I_D = \frac{W}{L} C_i (V_G - V_T) \frac{\mu_0}{1 + \theta(V_G - V_T)} \times V_G \quad (18)$$

考虑到表面粗糙度和声子散射，应该在 θ 中加入 θ_0 项，得到：

$$\theta = \theta_0 + \theta^* = \theta_0 + G_m \times R_{sd} \quad (19)$$

其中 $\theta^* = (W/L)\mu_0 C_i R_{sd}$ 是接触电阻引起的迁移率衰减， $G_m = (W/L)\mu_0 C_i$ 是跨导参数，它和沟道长度 L 成反比。

假设接触电阻 R_{sd} 是常数，可以得到跨导为：

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} |_{V_D=\text{const}} = \frac{W}{L} C_i \frac{\mu_0}{[1 + \theta(V_G - V_T)]^2} \times V_D \quad (20)$$

将 Y 函数定义为：

$$Y = \frac{I_D}{\sqrt{g_m}} = \sqrt{\frac{W}{L} C_i \mu_0 V_D} \times (V_G - V_T) \quad (21)$$

从公式 (20) 和 (21) 中我们可以看到，Y 函数和接触电阻无关，通过绘制在电荷强聚集时 $1/g_m^{1/2}$ 和 V_G 的曲线可以提取出 θ 值，如果忽略 θ_0 的影响，就可以通过 θ 值直接计算出接触电阻。

与传输曲线法相比，YFM 可以直接提取单个晶体管的接触电阻，便于分析单个器件的性能，是计算接触电阻的一种快速、准确的方法。YFM 还可以在不受接触电阻影响的情况下评估有机场效应晶体管的低场迁移率，从而分析器件的本征电荷输运性质，这同时满足了有机场效应晶体管领域中的两个关键要求。然而，YFM 对接触电阻的恒定假设也限制了它的进一步应用。

4. 开尔文探针力显微镜法

除了上述三种常用的方法之外，开尔文探针力显微镜法也可以用来估计接触电阻^[31-33]。这种方法将绝缘层和有机半导体层的界面积累层看作是导电层，可以用导电的显微镜探针在有机场效应晶体管的表面扫描两次，去除静电势中背景的影响，从而得到导电沟道的电势变化图。它的优势在于可以直接得到源漏电极的电势降，而不需要任何外推的方法，并且由于

它测量的是整个沟道的电势变化，还可以用来研究其他因素（如晶界）对电势的影响。

C. 缩略语

PVD	physical vapor deposition
CVD	chemical vapor deposition
HTEB	1,4-bis((5'-hexyl-2,2'-bithiophen-5-yl)ethynyl)benzene
DCB	1,2dichlorobenzene
DMF	N,N-dimethylformamide
C ₈ -BTBT	2,7-diocetyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene
KCC	kinetically controlled crystallization
SAM	self-assembled monolayer
PTS	trichloro(phenethyl)silane
C ₁₀ -DNTT	2,9-didecyldinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene
GQDs	graphene quantum dots
C ₁₀ -BTBT	2,7-didecyl benzothienobenzothiopene
SDS	sodium dodecyl sulfate
CTAB	N,N,N-Trimethylhexadecan-1-aminium bromide
TBAB	tetrabutylammonium bromide
QNT	quantum nuclear tunneling
MTR	multiple-trap and release
VRH	variable-range hopping
TL	transient localization
RTA	relaxation time approximation
HOMO	highest occupied molecular orbital
Me-PTCDI	dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxilic diimide
WC	Wigner crystal
G-VDP	gated van der Pauw
PVC	polyvinyl cinnamate
TIPS	6,13-bis(triisopropylsilyl)ethynyl
Fe-OFETs	ferroelectric organic field-effect transistors
P(VDF-TrFE)	poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)
NIR	near infrared
p-MSB	1,4-bis(4-methylstyryl)benzene
PTCDA	perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride
CMUT	dicyanomethylene-substituted fused tetrathienoquinoid
DPA	2,6-diphenylanthracene
EPSC	excitatory postsynaptic current
PPF	paired-pulse facilitation
TOF	time of flight
SCLC	space charge limiting current
EL	electroluminescence
TRMC	time-resolved microwave conductivity
VMS	voltage-modulated millimeter-wave spectroscopy
IS	impedance spectroscopy
TLM	transfer line method
YMF	Y function method

参考文献

- [1] Ascarelli G. *Phys. Rev. B*, 1989, **40**(3): 1871-1879
- [2] Tiwari S, Greenham N C. *Opt. Quant. Electr.*, 2009, **41**(2): 69-89
- [3] Chen Z Y, Ye T L, Ma D G. *Prog. Chem.*, 2009, **21**(5): 940-947
- [4] Warta W, Stehle R, Karl N. *Appl. Phys. a-Mater.*, 1985, **36**(3): 163-170
- [5] Kudo K, Iizuka M, Kuniyoshi S, et al. *Thin Solid Films*, 2001, **393**(1-2): 362-367
- [6] Alhummiany H, Supangat A. *Sci. Adv. Mater.*, 2019, **11**(5): 694-698
- [7] Gao H K, Liu J Y, Qin Z S, et al. *Nanoscale*, 2020, **12**(35): 18371-18378
- [8] Sun Y M, Liu Y Q, Zhu D B. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**(1): 53-65
- [9] Horowitz G. *Adv. Mater.*, 1998, **10**(5): 365-377
- [10] Reese C, Bao Z N. *Mater. Today*, 2007, **10**(3): 20-27
- [11] Anthony J E. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2008, **47**(3): 452-483
- [12] An Z S, Yu J S, Jones S C, et al. *Adv. Mater.*, 2005, **17**(21): 2580-2583
- [13] Mark P, Helfrich W. *J. Appl. Phys.*, 1962, **33**(1): 205-215
- [14] Wong T C, Kovac J, Lee C S, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **334**(1-3): 61-64
- [15] Hosokawa C, Tokailin H, Higashi H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(10): 1220-1222
- [16] Warman J M, Gelinck G H, de Haas M P. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 2002, **14**(42): 9935-9954
- [17] Martens H C F, Hilt O, Brom H B, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**(8): 0866011-0866014
- [18] Takagi K, Abe S, Nagase T, et al. *J. Mater. Sci-Mater. El.*, 2015, **26**(7): 4463-4474
- [19] Garcia-Belmonte G, Munar A, Barea E M, et al. *Org. Electr.*, 2008, **9**(5): 847-851
- [20] Johanson R E. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(8): 4089-4112
- [21] Hegmann F A, Tykwiński R R, Lui K P, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**(22): 227403
- [22] Engelbrecht S G, Prinz M, Arend T R, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, **105**(1): 012101
- [23] Necliudov P V, Shur M S, Gundlach D J, et al. *Solid-State Electr.*, 2003, **47**(2): 259-262
- [24] Stadlober B, Haas U, Gold H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**(15): 2687-2692
- [25] Zaumseil J, Baldwin K W, Rogers J A. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(10): 6117-6124
- [26] Chesterfield R J, McKeen J C, Newman C R, et al. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(11): 6396-6405
- [27] Yagi I, Tsukagoshi K, Aoyagi Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(5): 813-815
- [28] Goldmann C, Haas S, Krellner C, et al. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(4): 2080-2086
- [29] Ghibaudo G. *Phys. Status Solidi A*, 1989, **113**(1): 223-240
- [30] Xu Y, Minari T, Tsukagoshi K, et al. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(11): 114507

- [31] Burgi L, Sirringhaus H, Friend R H. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(16): 2913-2915
- [32] Burgi L, Richards T J, Friend R H, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**(9): 6129-6137
- [33] Burgi L, Richards T, Chiesa M, *et al.* *Synthetic Met.*, 2004, **146**(3): 297-309

The Interface-like Films: A Review of 2D Organic Semiconducting Crystals

Pei Meng-Jiao ¹, Li Ya-Ting ¹, Lu Kua-Kua ¹, Zhang Bo-Rui ², Wang Hang-Zhi ³, Li Yun ¹, Shi Yi ¹

1. National Laboratory of Solid-State Microstructures, School of Electronic Science and Engineering, Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing, 210093, China

2. High School Affiliated To Nanjing Normal University, Nanjing, 210003, China

3. Jinling High School, Nanjing, 210005, China

Since the first discovery of conductive phenomena in polyacetylene, organic semiconductors (OSCs) with the conjugated structure are expected to show their broad prospects as the basic components in various advanced electronic devices in the coming post-silicon era. A large variety of functional OSCs can be obtained by low-cost and simple deposition techniques to exhibit remarkable mechanical flexibility. Hence, they have attracted abundant attention in both academia and industry for decades. Clarifying the structure-property relationship, probing the carrier transport behavior, and realizing high-performance optoelectronic devices with novel functions have been the cornerstones for the sustainable development of organic electronics. In recent years, two-dimensional (2D) OSCs with highly ordered molecular packing and disorder-free structures can be remarkably regarded as the interface-like films, which potentially overcome the bottlenecks of traditional bulk materials. Specifically, OSCs provide an excellent platform for basic researches, and also act as the ideal materials for various emerging optoelectronics, which are promising to bring revolutionary breakthroughs to the micro/nano electronics. In this review article, the recent progresses in the deposition techniques, charge transport behaviors, functional applications, and perspectives with 2D OSCs are discussed. This review aims to provide guidance for the furtherance of fundamental studies, combining organic materials with advanced technologies to promote the development of organic electronics.

Key words: 2D organic semiconductors; charge transport; structure-property relationship; device physics; high-performance organic optoelectronic devices