二维分子晶体的研究进展

姚佳荣¹, 田馨孜¹, 李荣金^{1*}, 胡文平^{1,2,3}

1. 天津大学理学院化学系, 天津市分子光电科学重点实验室, 天津 300072

2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

3. 新加坡国立大学-天津大学福州联合学院, 福州 350207

*通讯作者, E-mail: lirj@tju.edu.cn

收稿日期: 2020-10-30; 接受日期: 2020-11-17; 网络版发表日期: 2020-12-07

国家自然科学基金(编号: 51873148, 61674116, 52073206, 51633006)及天津市自然科学基金(编号: 18JCYBJC18400)资助项目

摘要 二维分子晶体具有超薄、长程有序、无晶界和缺陷密度低等优点, 是构建多种高性能光电器件的理想材料. 实现二维分子晶体的低成本、大面积制备是二维分子晶体走向应用的关键. 目前, 人们开发了多种方法, 在气相和液相中实现了二维分子晶体的可控制备, 并揭示了这类二维有机体系独特的光电性能. 本文综述了二维分子晶体的制备方法及其在有机场效应晶体管和光探测器等器件中的应用.

关键词 二维分子晶体, 有机单晶, 有机电子学, 有机场效应晶体管, 光探测器

1 引言

革命性的下一代柔性和可穿戴电子产品对电子材料与器件提出了越来越高的要求. 电子器件在具备高性能的同时, 还需具备轻薄柔韧的特性^[1,2]. 二维材料具有独特的不同于块体材料的物理、化学和机械性能^[3~5]. 二维原子晶体^[6](如石墨烯^[7]、过渡金属硫化物^[8]、六方氮化硼^[9]、黑磷^[10]等)已经在场效应晶体管、光探测器等领域表现出了优异的性能和广阔的应用前景^[6,11,12].

二维分子晶体是二维原子晶体的有机对应物. 二维分子晶体是单分子层或数个分子层厚的有机半导体分子通过弱的相互作用(范德华力、 π - π 堆积、氢键等)周期性排列形成的二维单晶薄膜(分子晶体除了有机晶体, 还包扩 CO_2 等无机分子晶体. 本文仅指二维有机

分子晶体)^[13,14]. 与二维原子晶体相比, 二维分子晶体具有结构多样化、功能可设计、可低温溶液加工等优势, 有望成为未来电子学的一类重要材料^[13,15].

在众多的电子器件中, 有机场效应晶体管是有机电路的核心元件, 是研究有机半导体光电性能的平台, 也是有机半导体最重要的应用之一^[16~18]. 目前, 广泛研究的有机半导体薄膜为多晶薄膜. 这类薄膜一般采用真空蒸镀^[19]、旋涂^[20]等方法制备, 厚度通常为几十纳米或更厚(本质上是多晶厚膜). 这会造成一系列问题: (1)注入电阻大, 载流子注入效率低. (2)层间屏蔽效应, 栅控效率低. (3)缺陷态密度大, 迁移率低.

前期研究表明有机场效应晶体管的导电沟道位于有机半导体/绝缘层附近数个分子层厚的有机半导体内^[21,22]. 理论上单分子层或数个分子层厚的连续薄膜即可制备有机场效应晶体管. 然而, 传统多晶薄膜在

引用格式: Yao J, Tian X, Li R, Hu W. Two-dimensional molecular crystals: a review. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 21–40, doi: 10.1360/SSC-2020-0210

减薄至单分子层或数个分子层厚时通常已经不连续, 因而无法制备超薄器件. 利用单分子层或数个分子层厚的二维分子晶体作为有机场效应晶体管的沟道可从根本上解决多晶薄膜存在的问题, 使电子器件具有以下优势: (1)注入电阻低, 载流子注入效率高. (2)沟道可通过栅极完全耗尽, 栅调控效率高. (3)消除晶界影响, 迁移率高. 此外, 超薄沟道对外部刺激敏感, 将成为制备高灵敏度传感器的重要材料.

二维分子晶体作为一类新材料, 其研究方兴未艾. 从制备的角度看, 二维分子晶体的成功制备需严格控制成核密度及生长维度, 挑战极大. 从性能研究的角度看, 二维限域下器件物理及光电性能均表现出不同于块体材料的新性能, 亟需深入研究. 在这篇综述中, 我们从二维分子晶体的组装理论出发, 介绍了溶液法制备二维分子晶体的策略以及二维分子晶体在有机场效应晶体管和光探测器等方面的应用. 第二节介绍二维分子晶体的组装理论. 第三节介绍二维分子晶体的制备策略. 第四节介绍二维分子晶体的电荷注入与传输特性. 第五节介绍二维分子晶体的器件应用(图1). 最后对二维分子晶体的研究现状进行了简要总结, 并展望了未来发展的方向.

2 二维分子晶体的组装理论

有机半导体分子组装为二维分子晶体的过程与分子结构密切相关, 同时受热力学和动力学因素的制约和影响. 可以通过分子设计优化组装, 也可以通过对动力学和热力学因素的调控, 得到二维分子晶体.

2.1 二维组装动力学

在分子水平上获取组装动力学信息对于调控二维分子晶体的组装至关重要. 王金兰等^[23]基于经典分子动力学(MD)模拟, 详细研究了非极性分子并五苯和极性分子茈-3,4,9,10-四羧酸二酐(PTCDA)在石墨烯和氮化硼上自组装成二维晶体的动力学过程. 在初始阶段, 并五苯分子被吸附并无序分布在衬底上. 随着分子覆盖率的增加, 无序分布的并五苯分子自组装成晶核岛. 晶核岛捕获周围的分子(晶核岛和周围分子的夹角应是随机的)并逐渐长大, 最终形成有序的二维晶格(图2(a)). 快速地结合过程说明晶核岛对周围的分子有强的吸引力. 因此, 晶核岛的形成是二维组装生长过程中最

图1 二维分子晶体的制备与应用(网络版彩图)

Figure 1 Preparation and applications of two-dimensional molecular crystals (2DMCs) (color online).

图2 (a) 并五苯分子自组装成二维晶格; (b) PTCDA自组装成二维晶格^[23] (网络版彩图)

Figure 2 (a) Self-assembly of pentacene into a 2D lattice; (b) self-assembly of PTCDA into a 2D lattice [23] (color online).

关键的一步. 众所周知, 范德华外延是由分子-分子和分子-衬底相互作用驱动的. 然而, 改变并五苯和石墨烯衬底之间的相互作用力时, 并五苯分子仍可组装为有序的二维晶体, 表明衬底和分子之间的相互作用可能不是决定二维组装的关键因素. 在非极性分子并五苯中, 分子间库仑相互作用可以被排除, 因而分子-分子范德华相互作用为分子组装形成二维晶体的驱动力. 在极性分子PTCDA中, 二维晶体的组装驱动力则由库仑相互作用和范德华相互作用共同构成(图2(b)). 该研究揭示了分子间相互作用驱动有机半导体分子自组装成二维有序结构的一般机理, 分子-分子相互作用

(即非极性系统中的范德华相互作用, 极性系统中的范德华相互作用及库仑相互作用)是有机半导体分子组装成二维晶体的驱动力, 决定了二维晶体组装动力学特征.

2.2 二维组装热力学

研究二维组装热力学可加深人们对有机半导体分子自组装特性的理解, 有利于从理论上预测分子的组装形貌. Gibbs-Curie-Wulff定理指出晶体的平衡形貌由各晶面的表面自由能决定. 在热力学平衡状态下, 晶体的生长形貌要维持体系总自由能最低^[24,25]. Gibbs-Curie-Wulff定理已被大量实验证实适用于无机纳米晶. 有机晶体中分子通过范德华力或氢键等非共价相互作用结合在一起, 分子间相互作用力比较弱, 分子在结晶过程中易移动, 理论上应该也可以用Gibbs-Curie-Wulff定理预测其平衡形貌. 2016年, 胡文平等^[24]通过实验证实了该设想. 他们首先通过理论计算得到典型有机半导体二苯并[*d,d'*]噻吩并[3,2-*b*;4,5-*b'*]二噻吩(DBTDT)单晶的数个低指数晶面的表面自由能, 计算结果显示(010)晶面的表面自由能最低. 随后, 他们采用物理气相传输法(PVT)生长DBTDT单晶. 通过原子力显微镜(AFM)以及X射线衍射(XRD)表明单晶在(010)晶面上分子为“站立”取向, 具有最低的表面自由能, 实验结果与理论计算结果一致, 符合Gibbs-Curie-Wulff定理的预测(图3). 这说明表面自由能在决定有机单晶平衡态形貌的过程中起了关键作用. 由于DBTDT晶体的六个侧面表面自由能差异较小, 在改变生长条件, 例如温度、压力或气体流量时, 六个侧面平面中的任何一个面均有可能生长, 可以获得多种形貌, 这进一步证明了该理论的有效性.

2.3 二维组装分子设计策略

根据Gibbs-Curie-Wulff理论, 表面自由能决定了晶体平衡态的形貌. 当有机半导体分子某个晶面的表面自由能远小于其它晶面的表面自由能时, 根据Gibbs-Curie-Wulff理论, 该晶面的面积将远大于其它晶面的面积, 该有机半导体分子容易自组装获得二维晶体. 有机半导体分子的表面自由能由分子间相互作用力决定, 因而可以通过分子设计获得具有高各向异性表面自由能的分子, 进而通过溶液自组装获得二维分子晶体.

图3 (a, c) Gibbs-Curie-Wulff理论预测的晶体形貌; (b, d) PVT法生长获得的实际晶体形貌^[24] (网络版彩图)

Figure 3 (a, c) Equilibrium crystal shapes predicted by the Gibbs-Curie-Wulff theorem; (b, d) SEM images of crystals grown by PVT^[24] (color online).

基于此理论, 李荣金等^[26]提出了“相分离”的分子设计策略. 他们选用碗状分子(分子1)及其衍生物(分子2)进行对比研究(图4). 分子1沿*c*轴方向呈紧密的凹凸柱状堆积, 分子间 π - π 相互作用力较强. 而在垂直于*c*轴的*ab*平面内, 分子间主要相互作用为烷基链间的范德华力, 相互作用力较弱. 因此, 分子1倾向于组装为一维微纳米线. 分子2在分子1的基础上通过引入吡嗪单元增加分子的 π 共轭长度. 分子2在*ab*平面内形成了二维网状强相互作用, 在垂直于*ab*平面的*c*轴方向, 主要相互作用力为烷基链间的范德华力. 从*c*轴方向看, 分子2形成了具有弱相互作用的烷基链组成的隔离层(SL)和具有二维网状强相互作用的核层(CL)交替出现的堆积方式. 在这种结构中, *ab*平面具有相对于其它平面小得多的表面自由能. 根据Gibbs-Curie-Wulff理论, 分子2容易通过自组装得到以*ab*平面为优势面的二维分子晶体. 实验证实, 分子2确实容易通过溶液自组装得到单层或少层的二维分子晶体. 进一步实验证明, 具有“相分离”特征的分子, 即大的刚性共轭核和共轭核两端带有长烷基链的分子, 通常都可通过溶液自组装得到二维分子晶体. “相分离”分子设计策略提供了一种筛选易二维组装分子的方法, 也为设计合成易二维

图 4 (a) 分子1的结构与堆积方式; (b) 分子2的结构与堆积方式^[26] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Molecular structure and packing motifs of 1; (b) molecular structure and packing motifs of 2 ^[26] (color online).

组装的新分子提供了指导。

3 溶液法制备二维分子晶体

二维分子晶体作为一类新材料面临的首要难题是如何可控、大面积制备。现有的薄膜制备方法和单晶生长方法难以实现单晶的二维生长, 必须发展新的制备策略。

分子自组装是制备有机单晶的一种有效策略。在自组装过程中, 相邻的有机半导体分子通过弱的非共价相互作用自发地在固/液或固/气界面组装形成热力学稳定的单晶。分子自组装过程受温度、溶剂、衬底、溶液浓度等因素的影响。目前, 利用分子自组装策略制备一维微纳米单晶线的研究较多, 但制备二维分子晶体的研究很少。

和无机半导体材料相比, 有机半导体材料的各向异性较弱, 如果不控制生长条件, 在溶液中通过分子自由自组装通常难以得到二维分子晶体。想要获得二维组装, 通常需要控制外界条件。根据衬底种类及组装条件, 二维分子晶体的溶液自组装制备策略可分为固态衬底自由自组装、固态衬底受控自组装、液态衬底自组装等。固态衬底自组装是有机半导体分子在固/液界面上自组装生长得到二维分子晶体。固态衬底的问题是容易出现咖啡环效应, 阻碍大面积二维分子晶体的制备。而液态衬底消除了三相线钉扎现象, 因而消除了咖啡环效应, 为大面积二维分子晶体的制备提供了新思路。

3.1 固态衬底自由自组装

固态衬底自由自组装是在石英片、Si、SiO₂/Si等固态衬底上直接生长二维分子晶体的方法。在溶剂挥发过程中有机半导体溶液中的分子在衬底上不断富集, 通过弱的相互作用排列为长程有序的二维分子晶体。固态衬底自由自组装生长二维分子晶体的方法有滴注法、悬浮咖啡环法、直写法、热外延生长法等。

3.1.1 滴注法

滴注法是将有机半导体溶液直接滴加在固态衬底上, 待溶剂挥发形成过饱和溶液时, 溶质通过弱的相互作用有序排列, 最终得到大面积二维分子晶体的方法(图5(a))。滴注法的组装驱动力是有机半导体分子之间弱的相互作用力。该方法制备二维分子晶体的关键是设计或选择具有特殊分子结构和堆积模式的有机半导体材料。2011年, 胡文平等^[27]选用1,4-双((5'-己基-2,2'-联噻吩-5-基)乙炔基)苯(HTEB)分子生长二维分子晶体。HTEB两端的长烷基链提高了分子在常见有机溶剂中的溶解度, 噻吩单元保证了分子间有强的 π - π 相互作用, 从而可以有效地自组装形成大面积的二维分子晶体。他们将HTEB的氯苯溶液直接滴在Si、SiO₂、石英等多种衬底上, 可得到毫米级单层二维分子晶体, 并且通过控制溶液的浓度实现了二维分子晶体层数从单

图 5 (a) 滴注法制备二维分子晶体的示意图^[13]; (b) HTEB 二维分子晶体的AFM图; (c) TEM图; (d) SAED图^[27] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Schematic illustration of 2DMCs prepared by drop-casting ^[14]; (b) AFM image of HTEB 2DMCs; (c) TEM image and (d) corresponding SAED patterns ^[27] (color online).

层到多层的控制. HTEB二维分子晶体粗糙度为0.3~0.4 nm(图5(b)), 达到原子级平整度. 此外, XRD尖锐的衍射峰以及同一膜上不同位置出现相同的选区电子衍射(SAED)点, 均证明获得了高质量的二维分子晶体(图5(c, d)). 滴注法不需要复杂的仪器, 操作简单易行. 该方法依赖分子间相互作用实现二维分子晶体的自组装生长, 对分子结构要求很高. 目前, 只有极少数分子可以通过滴注法生长二维分子晶体.

3.1.2 悬浮咖啡环法

悬浮咖啡环法是在有机半导体分子的良溶剂溶液中添加极微量的反溶剂, 从而使咖啡环效应中的定向液体流动层漂浮在薄液层上, 有效地增强有机半导体分子向晶体生长面处的迁移, 可成功制备层数精确可控的二维分子晶体. 2016年, 李昀, 王欣然和施毅等^[28]选用具有高载流子传输性能的p型有机半导体材料2,7-二辛基[1]苯并噻吩并[3,2-*b*]苯并噻吩(C8-BTBT)为研究对象展示了此方法. 首先, 将C8-BTBT溶解在良溶剂苯甲醚和少量反溶剂茴香醛的混合溶剂中; 随后, 将混合溶液直接滴注在SiO₂/Si衬底上, 并在液滴上方施加气流推动溶液单向流动(图6(a)). 溶液边缘处蒸发速率快, 良溶剂蒸发驱动对反溶剂产生悬浮咖啡环效应, 而蒸发失去的茴香醛通过从内部向溶液边缘的对流流动得到补充. 在良溶剂/反溶剂界面C8-BTBT分子扩散自组装(图6(b)). 通过控制气流速度以及溶液浓度, 最终制备出可精确调控层数的二维分子晶体. C8-BTBT二维分子晶体的表面具有原子级的平整度, 晶体尺寸达到百微米量级. 高分辨原子力显微镜(HRAFM)显示C8-BTBT二维分子晶体的第一层分子相对于衬底呈倾斜状态, 第二层相对于衬底呈垂直状态. 清晰的周期排列证明高质量C8-BTBT二维分子晶体的成功制备(图6(c, d)). 悬浮咖啡环法可以精确地控制二维分子晶体的层数, 获得高质量的二维分子晶体. 有助于实现二维分子晶体在低成本、大面积和高性能的电子器件中的应用.

3.1.3 直写法

直写法是一种利用日常写字的笔作为工具, 有机半导体溶液作为墨水, 直接书写得到二维分子晶体的方法. 目前, 可以利用圆珠笔和毛笔书写二维分子晶体.

图6 (a) 悬浮咖啡环法生长二维分子晶体的示意图; (b) C8-BTBT生长过程中溶剂的流动; (c) 单层C8-BTBT二维分子晶体的HRAFM图; (d) 双层C8-BTBT二维分子晶体的HRAFM图^[28] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic illustration of 2DMCs prepared by the floating-coffee-ring-driven assembly; (b) schematic illustration of solvent flow during C8-BTBT growth; (c) HRAFM image of a 1L C8-BTBT 2DMC; (d) HRAFM image of a 2L C8-BTBT 2DMC^[28] (color online).

圆珠笔直写法是一种结合反溶剂结晶和滚珠笔的滚动行为直接写出二维分子晶体的新颖方法. 2017年, 李昀和施毅等^[29]将高性能的C8-BTBT分子溶解在含有良溶剂苯甲醚和少量反溶剂茴香醛的混合溶剂中, 将混合溶液注入到圆珠笔管(图7(a)), 使用圆珠笔在亲水性的SiO₂/Si衬底上以一定的速度书写. 受压的墨水在金属球周围小孔处的毛细作用下被释放到衬底上, 在适当的书写速度下可产生较薄的溶液边缘, 此处蒸发速率较高, 蒸发驱动的流动导致了溶液边缘附近的悬浮咖啡环效应(图7(b)), 最终在衬底上得到了与写入方向平行的高度取向且连续的C8-BTBT二维分子晶体. 最优的书写速度和反溶剂浓度是制备二维分子晶体的关键. 当书写速度为1 mm s⁻¹, 反溶剂浓度为0.5 wt%时, 他们可以得到尺寸为450 μm, 具有台阶结构的大面积超薄C8-BTBT二维分子晶体(图7(c)). 二维分子晶体的层数为双层和三层. AFM图像显示其呈现阶梯式结构, 表面粗糙度小, 证明得到了高质量的二维分子晶体(图7(d)).

2020年, 李昀, 威亚冰和施毅等^[30]发展了毛笔直写法. 该方法以毛笔为书写工具, 毛笔的毛刷直接涂刷获得二维分子晶体(图7(e)). 毛刷方向垂直于书写方向, 在涂布过程中溶液被移动的毛刷剪切, 毛刷停留的溶

图 7 (a) 圆珠笔直写法示意图; (b) 圆珠笔墨水管的照片; (c) 圆珠笔直写法获得的二维分子晶体光学显微镜(OM)图; (d) 其对应二维分子晶体的AFM图^[29]; (e) 毛笔直写法示意图; (f) 毛笔直写法获得的二维分子晶体的OM图; (g) 对应的二维分子晶体的AFM图^[30] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic illustration of growth of 2DMCs written by a rollerball pen; (b) photograph showing the refill tube of a rollerball pen; (c) OM picture of a C8-BTBT 2DMC; (d) its corresponding AFM image^[29]; (e) schematic illustration of growth of 2DMCs by microbar-coating method; (f) OM picture of a C8-BTBT 2DMC; (g) its corresponding AFM image^[30] (color online).

液边缘处溶剂的蒸发速率高, 促使溶液形成过饱和区从而结晶。通过优化有机半导体溶液的浓度, 最终得到层状结构的C8-BTBT二维分子晶体薄膜(图7(f)). 二维分子晶体的层数为双层和三层, AFM图像显示其具有阶梯状结构(图7(g)). 直写技术使用简易的工具得到了高质量的二维分子晶体, 对有机半导体的制备具有重要意义, 有助于将二维分子晶体推向印刷电子领域。

3.1.4 热外延生长法

热外延生长法是一种通过加热促使有机半导体分子在薄膜/衬底界面处自组装, 将多晶薄膜转变为二维分子晶体的方法。2018年, 李昀和王启晶等^[31]将C8-BTBT溶于苯甲醚溶剂中, 滴注在SiO₂/Si衬底上形成多晶薄膜。随后, 将样品放置在122°C的热台上退火

10 min, 多晶薄膜会转变为大面积的双层二维分子晶体(边缘处存在单层二维分子晶体)。热台的温度进一步提高到132°C, 退火5 min后, 双层二维分子晶体变为毫米级单层二维分子晶体(图8(a)). C8-BTBT分子的热外延自组装本质上涉及到衬底与分子之间的相互作用, 该相互作用对分子的热力学行为产生了重要影响。薄膜由多晶薄膜转变为单层二维分子晶体, 主要是由于衬底温度提高, 强界面相互作用产生界面润湿层, 促进C8-BTBT分子的二维自组装(图8(b)). 他们通过该方法成功地制备了具有确定层数的毫米级的超薄二维分子晶体。单层和双层二维分子晶体的粗糙度分别为1.6 Å和1.2 Å, 呈现原子级平整(图8(c, d)). 将热外延生长法与基底图案化相结合有望实现大面积二维分子晶体阵列的制备。李昀和施毅等^[32]利用该方法获得了分子层数可调, 形态均匀的大面积二维分子晶体阵列。他们处理SiO₂/Si基底形成规整的润湿区和非润湿区。随后采用离心旋涂法^[33]制备C8-BTBT多晶薄膜(只沉积在润湿区), 通过调节退火温度, 多晶薄膜在润湿区域转变为单层或双层二维分子晶体(图8(e)). 基底图案化的热外延生长法可以简单高效地获得大面积的二维分子晶体阵列, 具有良好的商业化前景。

热外延生长法利用分子与衬底界面的相互作用, 通过调节退火温度, 可以精确地控制多晶薄膜转化为单层二维分子晶体。这种高效可行的制备策略为低成本制备二维分子晶体开辟了新道路。

3.2 固态衬底受控自组装

固态衬底受控自组装在利用有机半导体分子在溶剂挥发的过程中自身的 π - π 堆积、氢键、范德华力等非共价相互作用力的基础上, 额外利用机械工具施加定向外力, 促使有机半导体分子二维结晶生长的一种方法。固态衬底受控自组装过程中, 衬底和机械工具有可控的相对运动, 从而控制溶液-空气界面处弯月面区域的溶剂挥发速度。随着溶剂的挥发, 弯月面处溶液达到过饱和后成核, 在机械工具的驱动力下晶体不断定向生长, 最终可获得沿施力方向的二维分子晶体。固态衬底受控自组装主要有溶液剪切法和棒涂法等。

3.2.1 溶液剪切法

溶液剪切法是利用顶部的剪切刀片以一定的速度拖动溶液在固定的衬底上相对移动, 形成溶液弯月面

图 8 (a) 热外延生长法制备二维分子晶体的OM图; (b) 由多晶膜转变为双层和单层二维分子晶体的原理图; (c) 单层C8-BTBT的AFM图; (d) 双层C8-BTBT的AFM图^[31]; (e) 图案化热外延生长二维分子晶体的示意图^[32] (网络版彩图)

Figure 8 (a) OM pictures of C8-BTBT 2DMCs by thermally induced self-assembly (TISA); (b) schematic illustrations of the growth from polycrystalline films to 2L and 1L C8-BTBT 2DMCs; (c) AFM image of a 1L C8-BTBT 2DMC; (d) AFM image of a 2L C8-BTBT 2DMC^[31]; (e) schematic illustrations of the patterning TISA method for 2DMCs^[32] (color online).

区域,随着溶剂的挥发,获得具有取向的二维分子晶体(图9(a)). 通过严格控制温度、浓度、剪切速率,该方法可在各种衬底表面上沉积大面积二维分子晶体. 2008年,鲍哲南课题组^[34]利用溶液剪切法制备了一系列有机小分子的晶态薄膜(图9(b)). 随后,该课题组^[35]对溶液剪切法进行改进,将剪切刀片图案化,引入微

米柱阵列(图9(c)). 微米柱窄的柱间距可在溶液通过间隙后诱导快速的流动扩张,促进侧向质量传输. 图案化剪切刀片的使用显著改善了剪切得到的6,13-二((三异丙基甲硅烷基)乙炔基)并五苯(TIPS-pentacene)薄膜的形貌. 他们进一步在衬底上进行溶剂润湿区(苯基三氯硅烷PTS)和非润湿区(十八烷基三氯硅烷OTS)图案化来调节三相线的形状,控制晶体成核和生长,最终得到毫米尺度宽,厘米尺度长的TIPS-pentacene二维分子晶体. 2017年,陈国梁课题组^[36]创新性地提出了二次溶液剪切法(图9(d)). 在实验中,他们将2,9-二癸基二苯并[2,3-*b*:2',3'-*f*]噻吩并[3,2-*b*]噻吩(C10-DNTT)溶解在四氢化萘溶剂中,使有机半导体溶液浓度接近溶解度极限. 当基底温度为85°C,浓度为1 mg mL⁻¹时,他们在PTS处理的Si/SiO₂衬底上进行第一次溶液剪切. 偏振光学显微镜(POM)图像中可以观察到不同取向的晶畴. 随后,在基底温度为90°C,浓度为1 mg mL⁻¹时,他们在已获得的晶体上进行第二次溶液剪切. 最终,通过两次溶液剪切制备了毫米量级的C10-DNTT二维分子晶体,单层二维分子晶体的覆盖率达到98.2%. 溶液剪切法有制备大面积二维分子晶体的潜力,具有良好的商业化前景.

3.2.2 棒涂法

棒涂法是选用疏水的光滑不锈钢棒作为剪切工具,以恒定的速度均匀移动衬底,使有机半导体分子在固-液-空气三相线附近沉积,在整个衬底表面形成紧密堆积晶体的方法(图10(a)). 棒涂法多用于沉积聚合物和聚合物/小分子共混物,其快的剪切速度和聚合物链之间的缠结,导致沉积的是无取向的多晶膜,并且晶粒尺寸限制在微米大小. 2017年,陈国梁等^[37]利用马兰戈尼效应(马兰戈尼效应会导致溶液从低表面张力区流向高表面张力区)辅助棒涂法获得了高质量的二维分子晶体(图10(b, c)). 当使用单一的间二甲苯溶剂时,温度梯度引起的由三相线到溶液内部的马兰戈尼流动会使有机半导体分子远离三相线,抑制连续的二维分子晶体的形成,不利于在高速下获得二维分子晶体. 而使用高表面张力的邻二氯苯与低表面张力的间二甲苯混合溶剂,邻二氯苯的挥发性较差,三相线处形成邻二氯苯高浓度区,有机半导体分子容易向三相线处靠近,形成由溶液内部向三相线的马兰戈尼流动,可以在高的剪切速度下获得高质量的二维分子晶体

图9 (a) 溶液剪切法的示意图^[34]; (b) 由溶液剪切法筛选的有机半导体化合物^[34]; (c) 微米柱辅助溶液剪切法示意图^[35]; (d) 二次溶液剪切法示意图^[36] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Schematic illustration of the solution shearing (SS) method ^[34]; (b) organic semiconductor compounds screened by the SS method ^[34]; (c) schematic illustration of SS using a micropillar-patterned blade ^[35]; (d) schematic illustration of the dual solution-shearing (DSS) ^[36] (color online).

(图10(d, e)). 改良的棒涂法在高的剪切速下仍可以获得均匀连续的、大尺寸的超薄二维分子晶体. 马兰戈尼效应辅助棒涂法是一种低成本沉积二维分子晶体的方法, 有望实现大面积二维分子晶体的制备.

3.3 液态衬底自组装

固态衬底固有的咖啡环效应^[38]容易导致挥发结晶过程中三相线钉扎, 形成不均匀的环状多晶薄膜, 不利于制备大面积的二维分子晶体. 基于目前的研究, 人们采取了一系列方法, 如利用马兰戈尼效应抑制咖啡环效应^[39], 但是难以完全消除咖啡环效应. 液态衬底成核密度低, 可消除三相线钉扎, 完全消除咖啡环效应, 得到大面积二维分子晶体. 此外, 液态衬底上生长的二维分子晶体可以转移至任意衬底, 便于制备异质结等器件.

3.3.1 溶液外延法

溶液外延法以去离子水作为液态衬底, 通过外延的方法生长二维分子晶体. 水面可看作是一种无缺陷的表面, 可作为理想的衬底生长大面积二维分子晶体.

2016年, 胡文平等^[40]将适量的有机半导体溶液滴到水面上, 溶液在表面张力驱动下扩散铺展, 随着溶剂的挥发, 有机半导体分子通过范德华力聚集, 在水-空气界面处逐渐形成微小的二维分子晶体. 他们以这些二维分子晶体作为低密度的晶种, 二次滴加有机半导体溶液, 有机半导体分子通过 π - π 相互作用在晶种上缓慢外延生长, 最后可得到厘米尺寸的二维分子晶体. 利用该方法获得的二维分子晶体可以被转移到任意衬底上(图11). 基于9种不同的有机半导体分子的研究表明溶液外延法具有良好的普适性. 除了良好的普适性, 溶液外延法可在常温大气环境中操作, 不需要真空环境, 生长条件简单. 此外, 该方法无需外力控制或诱导, 具有简单易行的优点.

3.3.2 空间限域法

空间限域法是使用表面活性剂控制水-溶液体系的界面张力, 将有机半导体的生长环境限制在一个极薄的界面内, 实现大面积二维分子晶体的制备^[41]. 该方法的关键在于选用表面张力大且成核密度低的去离子水作为液态衬底, 在水中加入表面活性剂控制溶液-

图 10 (a) 棒涂法示意图; (b, c) 二维分子晶体的 POM 图; (d) TEM 图; (e) SAED 图^[37] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Schematic illustration of bar-coating method; (b, c) POM image of a 2DMC; (d) TEM image and (e) the corresponding SAED pattern^[37] (color online).

水-空气体系的界面张力。表面活性剂的引入有效地减小了水-溶液的界面张力, 增大了有机半导体溶液在水面上的扩散面积。2018年, 李荣金和胡文平等^[41]以有机半导体花的氯苯溶液为例进行实验。

在纯去离子水表面, 氯苯溶液铺展困难, 形成一个透镜状的液滴, 难以得到二维分子晶体。在去离子水中加入表面活性剂四丁基溴化铵(TBAB)后, 溶液可铺满整个水面, 极薄的铺展液面限制了结晶维度, 诱导有机半导体分子在二维空间组装, 最终得到二维分子晶体, 获得最大的二维分子晶体面积为 12 mm^2 (图12)。他们通过空间限域法成功制备了花, C8-BTBT, 2,6-双(4-己基苯基)蒽(C6-DPA)等二维分子晶体, 说明该方法具有一定的普适性。

空间限域法可以一步生长大面积的二维分子晶体, 并可转移至任意衬底, 为有机二维分子晶体范德华异质结等新结构的构筑和光电性能的研究奠定了基础。

3.3.3 液态衬底层控自组装

液态衬底层控自组装是一种利用黏性液态衬底控制有机半导体溶液的铺展面积制备层数可控的二维分子晶体的策略^[42]。该方法选用丙三醇作为黏性液态衬底, 黏性液态衬底有三个优点: (1)丙三醇具有大的表面张力, 大的表面张力促进有机半导体溶液在液面上的铺展。(2)丙三醇具有大的黏度, 大的黏度可以固定有机半导体溶液在液面上的位置。(3)液态衬底有效地避免了咖啡环效应。2019年, 李荣金和胡文平等^[42]将丙三醇与水混合, 配制丙三醇体积分数从10%~100%的不同液态衬底, 随着丙三醇含量的增加, 有机半导体溶液在液面上的铺展面积逐渐增加, 获得的二维分

图 11 溶液外延法示意图. (a) 水面上滴加有机半导体溶液; (b) 溶剂挥发分子聚集; (c) 分子自组装; (d) 微小的二维分子晶体自组装; (e) 外延生长; (f) 大面积二维分子晶体形成^[40] (网络版彩图)

Figure 11 Schematic illustrations of solution epitaxy method. (a) Dropping solution on water surface; (b) solvent evaporation resulting in molecular aggregation; (c) molecular assembly; (d) self-assembled small 2DMCs on water surface; (e) epitaxy growth; (f) the formation of large-area 2DMCs on water surface^[40] (color online).

图 12 空间限域法示意图. (a) 溶液在水面上形成一个透镜状的液滴; (b) 表面活性剂增加铺展面积; (c) 二维分子晶体自组装生长; (d) 二维分子晶体转移至基底^[41] (网络版彩图)

Figure 12 Schematic illustrations of space-confined strategy. (a) A floating lens on the surface of DI water; (b) enhanced spreading with surfactant in the DI water; (c) the self-assembly growth of 2DMCs; (d) transfer of the 2DMC to substrates^[41] (color online).

子晶体的层数逐渐减小(图13)。他们通过控制有机半导体溶液的铺展面积, 成功实现了二维分子晶体层数从块体, 数个分子层到单层的可控调节。测定不同

图 13 液态衬底层控自组装. (a~e) 当丙三醇体积分数从10%增加到100%时, 溶液的扩散面积增加; (f~j) 对应的二维分子晶体的OM图; (k) 铺展面积与丙三醇含量关系图; (l) 晶体平均层数与丙三醇含量关系图^[42] (网络版彩图)

Figure 13 Layer-defining strategy. (a~e) Photographs showing the increased spreading area of solution when the volume fraction of glycerol was increased from 10% to 100%; (f~j) corresponding OM images of the 2DMCs; (k) the spreading area of the solution and (l) the average layer number of the 2DMCs as a function of the volume fraction of glycerol ^[42] (color online).

层数二维分子晶体的HRAFM均表现出高度有序分子堆积, 证明高质量二维分子晶体的成功制备. 液态衬底层控自组装实现了从块体到单层的二维分子晶体的可控生长, 提供了研究分子层数与光电性能关系的可能.

4 二维分子晶体的电荷注入与传输特性

传统的有机场效应晶体管是由多晶薄膜或块体单晶作为导电沟道, 这些沟道层的厚度为几十纳米或更厚. 在常用的顶接触结构中, 这导致源漏电极和导电沟道之间隔了较厚的半导体层, 在接触电阻的基础上增加了体电阻. 体电阻增加了注入电阻, 降低了器件性能. 此外, 厚的导电沟道有层间屏蔽效应, 栅控效率低, 无法实现对沟道的完全耗尽和关断. 二维分子晶体作为导电沟道能够从根本上避免上述问题. 由于其超薄属性, 电极和电荷传输层直接接触, 消除了体电阻. 此外, 二维沟道可被栅极完全耗尽, 栅控效率高.

4.1 二维分子晶体的电荷注入特性

2016年, Park等^[43]研究(2*E*,2'*E*)-3,3'-(2,5-二甲氧基-1,4-苯基)双(2-(5-(4-(三氟甲基)苯基)噻吩-2-基)丙烯腈) (Me-4-TFPTA)分子接触电阻与迁移率关系发现晶体层数从十四层降低至七层时, 接触电阻从35 kΩ cm降低至5 kΩ cm, 迁移率从3 cm² V⁻¹ s⁻¹提高至7.81 cm² V⁻¹ s⁻¹. 晶体层数的差异对载流子注入有巨大的影响, 影响器件性能. 二维分子晶体可以有效地降低接触电阻. 2017年, 施毅, 季威和王欣然等^[44]以不同分子层数的C8-BTBT二维分子晶体为例详细研究了有机场效应晶体管的电荷注入特性. 超薄二维分子晶体的导电沟道与电极直接接触, 在保持块体单晶固有迁移率的同时, 可以获得极低的接触电阻. 基于四探针晶体管的测试表明, 单层C8-BTBT器件在低源漏电压下输出曲线表现出良好的线性特征, 且对温度不敏感. 这说明接触类型为欧姆接触(实测接触电阻低至100~400 Ω cm), 几乎不存在注入势垒. 得益于极低的

接触电阻, 单层器件室温下本征空穴迁移率平均达 $24.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 最大超过 $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (图14(a, b)), 是当时报道的基于C8-BTBT晶体管的最高值. 单层器件直到温度为150 K时仍呈现带状传输特性(图14(c)). 而在双层和厚的C8-BTBT器件中, 低源漏电压时输出曲线表现出较强的非线性电流-电压特性, 为肖特基接触(测定的肖特基势垒高度约为140 meV), 接触电阻较大(图14(d, e)). 这是由于在双层器件中, Au电极与C8-BTBT传输层被3 nm厚的半导体层隔离, 隧穿注入机制被抑制, 载流子注入方式变为了热电子发射(图14(f)). 随着晶体厚度的继续增加, 三层器件肖特基势垒高度增加, 具有更大的接触电阻和更强的非线性特征.

基于不同层数的二维分子晶体的电荷注入特性研究表明, 随着晶体层数从多层降为单层, 电极和半导体的接触方式从肖特基接触变为欧姆接触, 电荷注入方式从势垒较高的热电子发射转变为几乎无势垒的隧穿注入, 注入电阻大大降低. 这导致电流-电压特性从非线性到线性, 器件迁移率提高. 在超薄二维分子晶体器件中, 金属电极直接与电荷传输层接触, 有效地降低了注入电阻, 在低功耗、高性能的器件应用方面具有优势.

4.2 二维分子晶体的电荷传输特性

有机场效应晶体管中电荷传输一般发生在半导体/绝缘层界面^[21]. 二维沟道与厚晶体沟道相比, 电荷载流子分布不同, 载流子密度随着离半导体/绝缘层界面的距离增加而减小, 导致有效传输层厚度只有几个纳米^[22,45-47]. 在二维限域下研究载流子传输特性对了解有机半导体中电荷运输的过程和机理, 以及进一步优化分子结构, 提高器件性能具有重要意义^[48].

前期研究表明晶体形貌及厚度影响载流子迁移率^[45,49]. 2016年, 施毅, 季威, 许建斌和王欣然等^[50]将研究拓展至分子级薄的二维分子晶体. 他们选用氮化硼作为衬底外延生长不同层数的并五苯二维分子晶体, 成功研究了晶体层数对电荷传输的影响. 并五苯二维分子晶体在氮化硼上存在润湿层(WL), 单层导电层(1L)及双层导电层(2L). 单层导电层, 双层导电层的厚度分别为1.14 nm和1.58 nm, 单层二维分子晶体的厚度较低, 意味着单层二维分子晶体是一种倾斜堆积的新形态(图15(a)). 单层并五苯二维分子晶体的有机场效应在低栅压区表现良好的线性关系, 迁移率为 $1.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 数值随温度的降低而降低, 表现出二

图 14 二维分子晶体场效应注入机制. (a) 室温下源漏电流-栅电压(I_{ds} - V_g)曲线和四探针场效应迁移率随 V_g 的变化关系图; (b) 输出曲线; (c) 迁移率与温度的关系图; (d) 单层、双层、三层 I_{ds} - V_{ds} 曲线; (e) 肖特基势垒的高度与 V_g 的函数关系; (f) 单层和双层的阿伦尼乌斯拟合图^[44] (网络版彩图)

Figure 14 Charge injection of 2DMCs OFETs. (a) the double-sweep I_{ds} - V_g and the extracted four-terminal field-effect mobility as a function of V_g at room temperature; (b) the output curves; (c) extrinsic and intrinsic mobility as a function of temperature; (d) I_{ds} - V_{ds} for typical 1L, 2L, and 3L devices; (e) Schottky barrier height as a function of V_g ; (f) Arrhenius plot of I_{ds} of the 1L and 2L devices ^[44] (color online).

图 15 二维分子晶体场效应传输性能. (a) 在氮化硼上外延生长二维分子晶体并五苯; (b) 单层和双层分子轨道的侧视图和俯视图; (c) 单层器件 I_{ds} - V_g 曲线和场效应迁移率关于 V_g 的函数; (d) 单层器件不同栅压下实验和计算迁移率与 $1000/T$ 的函数关系; (e) 双层器件在不同温度下的 I_{ds} - V_g 曲线; (f) 双层器件不同栅压下迁移率与温度的关系曲线^[50]; 电荷载流子在导电沟道中的传输路径示意图: (g) 在 HfO_2 绝缘层上; (h) 在 SiO_2 绝缘层上^[51] (网络版彩图)

Figure 15 Carrier transport of 2DMCs OFETs. (a) epitaxial growth of 2DMCs pentacene on BN; (b) side views and top views of molecular orbitals for 1L and 2L; (c) the I_{ds} - V_g characteristics and the extracted field-effect mobility as a function of V_g of 1L devices; (d) experimental and calculated mobility of 1L pentacene OFETs as a function of $1000/T$; (e) I_{ds} - V_g characteristics at different temperatures of 2L devices; (f) mobility as a function of temperature of 2L devices^[50]; schematic diagrams of the transport paths of charge carriers in the conducting channel on (g) HfO_2 and (h) SiO_2 dielectrics^[51] (color online).

维跳跃传输(图15(c, d)). 双层并五苯二维分子晶体的有机场效应迁移率为 $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 数值随温度的降低而提高, 表现出带状传输, 且带状传输能一直扩展到最低温度为 50 K (图15(e, f)). 这种迁移率差异是由于界面范德华相互作用有效地调节了分子堆积方式, 极大地改变了分子轨道的空间分布. 单层并五苯二维分子晶体中, 倾斜的分子堆积改变了成键态的空间分布, 以至于轨道沿 b 轴方向只跨越 5 个分子, 呈现不连续且定域状态; 而在双层并五苯二维分子晶体中, 轨道水平重叠, 态密度沿 a 轴和 b 轴完全扩展形成连续的二维

网状(图15(b)). 此外, 强的层间耦合对单层二维分子晶体的无序扰动可能导致载流子的定域化. 双层二维分子晶体优异的载流子传输特性归因于其结构无序度的显著减小以及和单层之间较小的转移积分.

除了二维分子晶体本身的层数外, 绝缘层的性质也会影响其传输特性^[51,52]. 2020年, 李昀和施毅等^[51]利用二维分子晶体详细研究了半导体/绝缘层界面载流子的空间分布和输运特性. 研究发现基于不同绝缘层器件的载流子累积行为略有不同: 在 HfO_2 绝缘层上, 施加高 V_g 时, 有效载流子分布局限在第一分子层内(图15(g)); 而在 SiO_2 绝缘层上, 高 V_g 时载流子可以延伸到第二层分子层(图15(h)). 不同的绝缘层导致了不同的传输行为. 在 HfO_2 绝缘层上, 从单层到四层, 器件的迁移率变化较小 (0.35 ± 0.2 到 $0.5 \pm 0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 这是由于载流子被限制在第一分子层, 该层晶体呈倾斜堆积, 分子间 π - π 作用弱, 载流子跃迁势垒较高, 载流子迁移率较低. 相比之下, SiO_2 作为绝缘层时, 单层器件的迁移率为 $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 双层器件的迁移率增加到 $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 层数继续增加迁移率几乎保持不变. 这是由于在 SiO_2 绝缘层上载流子延伸到第二层分子层, 分子堆积更加紧密, 共轭重叠更强.

二维分子晶体的载流子传输特性不但和其自身的层数相关, 还和绝缘层的特性相关. 想获得高性能器件, 半导体和绝缘层均需要优化.

5 二维分子晶体的器件应用

二维分子晶体不仅可作为研究二维限域下有机半导体载流子注入和传输特性的模型, 同时也是一类高性能材料. 与常见的多晶薄膜相比, 二维分子晶体具有优异的电荷注入和传输特性, 是制备有机场效应晶体管^[53]、传感器^[2]、光电探测器^[54]和存储器^[55]等电子器件的重要材料.

5.1 有机场效应晶体管

有机场效应晶体管是最重要的电子元件之一. 在有机场效应晶体管中, 载流子输运发生在半导体/绝缘层界面的几个分子层内. 分子级薄的二维分子晶体作为有机场效应晶体管的导电沟道表现出低注入电阻, 高栅控效率等优势.

随着溶液法制备二维分子晶体的技术的不断进

步, 大面积、高质量的二维分子晶体在有机场效应晶体管中迁移率不断提升. 从2011年开始, 胡文平等^[27]通过滴注法制备的HTEB二维分子晶体迁移率达到 $1.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 器件在空气中具有良好的稳定性. 随后, 该课题组提出用液态衬底生长二维分子晶体的方法. 其中, 溶液外延法制备的C8-BTBT二维分子晶体最高迁移率达到 $11.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[40]. 通过对制备技术的改进, 固态衬底受控自组装可获得高度有序的二维分子晶体. 2017年, 陈国梁课题组^[37]利用马兰戈尼效应辅助棒涂法获得了高质量的C8-BTBT二维分子晶体, 最高迁移率可以达到 $16 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 与此同时, 施毅, 季威和王欣然等^[44]通过外延法制备的单层C8-BTBT二维分子晶体的最高迁移率超过 $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 随着二维分子晶体制备技术的不断发展, 二维分子晶体的质量明显提高, 有机场效应晶体管的性能不断提高. 与众多基于p型二维分子晶体的器件相比, 基于n型二维分子晶体的有机场效应晶体管发展相对滞后.

最新研究结果显示江浪, 胡文平和Henning Sirringhaus等^[56]通过重力辅助自组装获得n型二氰基亚甲基取代的稠合四噻吩酞式(CMUT)二维分子晶体, 大气环境下其最高电子迁移率为 $1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 胡文平等^[57]利用溶液外延法制备的n型呋喃噻吩酞式(TCT-CN)二维分子晶体的最高迁移率为 $1.36 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. n型二维分子晶体的迁移率突破 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 在二维领域下, 迁移率的不断提高证明二维分子晶体可以构建高性能有机场效应晶体管, 是促进有机场效应晶体管未来发展的重要材料(表1和表2).

双极性有机场效应晶体管对于构建高集成、低功耗及互补电路至关重要. 在单组份有机场效应晶体管中, 同一金属电极难以实现向同一有机半导体同时高效注入电子和空穴, 进而实现双极性传输. 单极性有机半导体材料(n型/p型)性能的显著提高为双沟道双极性有机场效应晶体管的制备奠定了物质基础. 在双沟道双极性有机场效应晶体管中, 电子和空穴分别在n

表 1 二维分子晶体有机场效应晶体管性能

Table 1 The performance of OFETs based on 2DMCs

材料	材料类型	制备方法	晶体尺寸	晶体层数	最高迁移率 ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	参考文献
DFH4T	p	溶液外延法	微米	N/A	1.2×10^{-4}	[40]
DH6T	p	溶液外延法	微米	N/A	0.012	[40]
PFIF-CN ₂	p	溶液外延法	微米	2L~3L	0.04	[40]
花	p	空间限域法	毫米	1L	0.06	[41]
花	p	溶液外延法	厘米	N/A	0.18	[40]
Ph-Ant	p	溶液外延法	微米	N/A	0.62	[40]
HTEB	p	滴注法	毫米	1L	1.0	[27]
C6-PTA	p	溶液外延法	微米	N/A	1.3	[40]
CMUT	n	重力辅助自组装法	厘米	1L	1.2	[56]
TFT-CN	n	溶液外延法	毫米	2L~3L	1.36	[57]
C6-DBTDT	p	溶液外延法	厘米	2L~3L	2.8	[40]
C6-DPA	p	空间限域法	毫米	1L	1.41	[41]
C6-DPA	p	溶液外延法	微米	2L~3L	4.0	[40]
C8-BTBT	p	圆珠笔直写法	微米	2L~3L	5.9	[29]
C8-BTBT	p	溶液外延法	微米	N/A	11.2	[40]
C8-BTBT	p	热外延生长法	毫米	1L~2L	12.8	[31]
C8-BTBT	p	悬浮咖啡环法	微米	1L~3L	13.0	[28]
C8-BTBT	p	棒涂法	毫米	5L~14L	16.0	[37]
C8-BTBT	p	毛笔直写法	毫米	2L~3L	21.5	[30]
C10-DNTT	p	二次溶液剪切法	微米	1L	10.4	[36]
TIPS-pentacene	p	溶液剪切法	毫米	N/A	11.0	[35]

表 2 不同层数二维分子晶体有机场效应晶体管性能

Table 2 The performance of OFETs based on 2DMCs with different layers

材料	材料类型	制备方法	晶体层数	最高迁移率 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	参考文献
HTEB	p	滴注法	1L	1.0	[27]
			2L	1.0	
			3L	0.93	
			4L	0.92	
			6L	0.85	
			21L	0.85	
C8-BTBT	p	悬浮咖啡环法	1L	0.04	[28]
			2L	13.0	
			3L	~5.2	
C8-BTBT	p	热外延生长法	1L	0.6	[31]
			2L	12.8	
并五苯	p	外延生长法	1L	1.6	[50]
			2L	3.0	
Me-4-TFPTA	n	滴注法	7L	7.81	[43]
			10L	4.0	
C8-BTBT	p	棒涂法	5L	6.7	[37]
			8L	10.2	
			11L	8.3	
			14L	5.9	

型和p型有机半导体层中传输，如果能解决注入问题，则有望基于现有高性能材料获得高性能双极性有机场效应晶体管。2019年，李荣金等^[58]通过层层堆叠的方法制备了二维分子晶体异质结。他们选用二维分子晶体构筑异质结的原因有：(1)二维分子晶体的结构长程有序、无晶界、密度缺陷低的优势确保了较高的电荷传输效率。(2)二维分子晶体可以减小接触电阻提高载流子注入效率。(3)原子级平整的表面可以避免材料之间的相互渗透。他们利用空间限域法在水面上分别生长p型材料C6-DPA和n型材料TFT-CN的二维分子晶体，先将漂浮在水表面上的TFT-CN二维分子晶体转移到硅片上并干燥，之后再将C6-DPA二维分子晶体转移到TFT-CN晶体覆盖的硅衬底上，两种半导体分子之间通过范德华相互作用紧密结合在一起形成p-n异质结(图16)。通过固定n型TFT-CN二维分子晶体的层数，改变p型C6-DPA二维分子晶体的层数，可以获得平衡的双极性传输，其空穴和电子迁移率分别为 $0.87 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 和 $0.82 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (图17)。该研究提供

了一种基于现有高性能单极材料获得双沟道双极性有机场效应晶体管的通用策略。

5.2 整流二极管

整流二极管具有明显的单向导电性，在电子电路和工业产品等领域极其重要。目前，实际应用中的整流二极管多为平面型硅二极管，有机半导体材料在整流二极管上应用较少。2018年，江浪，胡文平和Henning Sirringhaus等^[56]制备了高性能的具有栅可调和光可调特性的二维分子晶体p-n二极管。首先，他们利用重力辅助自组装的方法制备了单层的n型CMUT二维分子晶体(图18(a))，其在BCB/SiO₂衬底上测定的平均电子迁移率为 $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，最高迁移率为 $1.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (图18(b))。之后，他们通过机械转移法将厚度为20 nm的p型材料2,6-二苯基蒽(DPA)晶体转移到n型CMUT上，制备了p-n异质结(图18(c))。当在黑暗中对器件施加正向偏压时，二维分子晶体p-n结器件显示出明显的栅可调控漏电流特性(图18(d))。

图 16 二维分子晶体p-n异质结制备示意图^[58] (网络版彩图)

Figure 16 Schematic illustrations of the preparation of 2DMC p-n junctions ^[58] (color online).

图 17 二维分子晶体p-n异质结双极性场效应性能. p沟道操作模式的(a)转移曲线; (c) 输出曲线; n沟道操作模式的(b)转移曲线; (d) 输出曲线^[58]; (e) 电子和空穴的迁移率以及(f)空穴与电子迁移率之比与C6-DPA 2DMC层数的关系 (网络版彩图)

Figure 17 OFET characteristics of 2DMC p-n junctions. P-channel operation mode (a) typical transfer characteristics; (c) output characteristics. N-channel operation mode (b) typical transfer characteristics; (d) output characteristics. (e) Mobilities of holes and electrons as a function of C6-DPA 2DMC layer numbers; (f) ratio of hole and electron mobilities as a function of C6-DPA 2DMC layer numbers ^[58] (color online).

测定栅压-源漏电流曲线时, 正向偏压的电流明显高于反向偏压, 具有很强的整流特性. 并且, 电流很大程度上依赖于光照, 在黑暗和光照条件下, 器件的最大

图 18 整流二极管. (a) n型单层分子晶体的制备示意图; (b) 单层分子晶体的转移曲线; (c) p-n二极管的荧光映射图; (d) 黑暗条件p-n二极管施加负 V_{ds} 的转移曲线; (e) p-n二极管在黑暗和光照条件下的整流比曲线^[56] (网络版彩图)

Figure 18 p-n rectifier diodes. (a) Schematic illustrations of preparation of the n-type monolayer molecular crystals (MMC); (b) transfer curves of MMC; (c) fluorescent mapping of p-n diode; (d) transfer curves of the p-n diode at negative V_{ds} in the dark; (e) rectification curves of the p-n diode under dark and light illumination condition ^[56] (color online).

整流比分别为 4×10^5 和 1.8×10^6 . 在黑暗状态下, 二极管表现出从 0.6 到 4×10^5 大范围栅可调整的整流比(图18(e)), 其最高整流比明显高于之前的报告值. 二维分子晶体p-n二极管具有高性能的栅可调和光可调的电学特性.

二维分子晶体p-n二极管为研究更复杂的光电应用, 如高效整流器、光电探测器、低维光发射器、高敏感度的传感器等电子器件奠定基础.

5.3 气体传感器

二维分子晶体作为高灵敏度的气体传感器有两个优点: (1)超薄的厚度使气体分析物到达导电沟道的扩散时间极短, 响应快. (2)高载流子迁移率, 微量分析物可引起较大的电流变化, 灵敏度高.

NH_3 广泛应用于化工、农业、生物制药、航空航天等行业. 然而, NH_3 是有害气体, 即使在1 ppm低浓度下, 长期暴露也会对人体皮肤和眼睛造成不可逆转的损害, 对环境和人体健康造成严重伤害. 高灵敏度的 NH_3 检测传感器对农业、食品安全、畜牧业、环境监测等领域具有重要意义. 2017年, 陈国梁课题组^[36]制备了单层C10-DNTT二维分子晶体以用于 NH_3 检测, 最低检测浓度为10 ppb(图19(a)). 100 ppb的 NH_3 浓度会导致超过两个数量级的电流变化, 是所报道的 NH_3 传感

图 19 气体传感器. (a) 不同浓度 NH_3 下单层和多层OFETs传感器的电流响应关系^[36]; NH_3 传感器的机理 (b) 单层与(c)多层^[36]; (d) 单分子层气体传感器灵敏度^[59]; (e) 单层气体传感器电流响应度^[59] (网络版彩图)

Figure 19 Gas sensors. (a) Drain-source current response of 1L and ML OFET sensors under different concentrations of NH_3 [36]; mechanisms for NH_3 sensing in (b) 1L and (c) ML OFET sensors [36]; (d) the sensitivity of 1L-OFET-based gas sensors [59]; (e) the current responses of 1L-OFET-based gas sensors [59] (color online).

器中最敏感的. 为了更直接的进行比较, 他们测试了不同 NH_3 浓度下, 利用热蒸发得到80 nm的C10-DNTT薄膜传感性能, 其检测限仅为5 ppm, 比基于单层传感器的性能差近500倍. 这种明显的检测灵敏度的差异是由于在单层器件中, 气体直接被吸附在半导体表面, 分子直接与积累的载流子相互作用, 而在较厚的膜中, 分子需要从顶层扩散到沟道区域进行相互作用, 导致了较低的灵敏度(图19(b, c)). 二维分子晶体作为暴露的活性沟道对外界刺激十分敏感, 而在二维分子晶体沟道区域内形成局域陷阱, 有利于提高对气体的吸附能力, 则有望获得超灵敏气体传感器. 因此, 江浪等^[59]通过制备多孔结构的单层n型二维分子晶体2-(1,3-二硫醇-2-亚基)丙二腈基(NDI3HU-DTYM2)实现了超灵敏的传感器性能. 他们利用滴注法对NDI分子的层数以及孔径进行调节. 由于氯苯溶剂对NDI晶体的润湿性与 SiO_2/Si^{++} 衬底相差较大, 导致 SiO_2/Si^{++} 晶核界面处溶剂后退线不稳定, 从而导致多孔结构的形成, 为制造基于有机场效应晶体管设备的高性能气体传感器提供了可能. 研究表明多孔结构器件的灵敏度优于非多孔结构器件的灵敏度. 基于多孔单层NDI传感器对 NH_3

具有超高的敏感性, 对0.1 ppb NH_3 响应率为72%(图19(d, e)). 此外, 他们首次证明了基于多孔单层NDI器件对固体化学物质可直接检测, 该传感器对亚ppm级浓度的多巴胺粉剂有明显的响应.

二维分子晶体的超薄特性, 使微量的气体可以直接与积累的载流子相互作用, 提升了气体传感器的灵敏度. 二维分子晶体在超灵敏气体传感器中具有广阔的发展前景.

5.4 光探测器

二维分子晶体作为光电晶体管器件的沟道具有两个优势: (1)由于其单晶属性, 电荷载流子注入效率和电荷运输能力较高, 可获得高的响应度. (2)二维分子晶体的超薄特性, 沟道内载流子可以通过栅极的调节完全耗尽, 避免了沟道顶层的漏电现象, 可得到较低的暗电流, 有助于获得具有高灵敏度和比探测率的光电晶体管. 高灵敏度的光电探测器在军事和民用领域有着广泛的应用^[54,60,61].

在光电晶体管中, 晶体的层数影响光电性能^[62,63]. 2019年, 李荣金和胡文平等^[42]利用液态衬底层控自组装策略制备了不同层数的二维分子晶体, 构建了基于不同层数晶体的光电晶体管器件(从单层到二十八层)以研究层数对光电性能的影响(图20(a, b)). 基于分子级薄的二维分子晶体的光电晶体管沟道被栅极电场完

图 20 不同层数二维分子晶体光探测器性能. (a, b) 块体晶体和单层二维分子晶体的光电晶体管示意图; (c, d) 块体晶体和单层二维分子晶体在黑暗和光照下的转移曲线; (e) 性能参数与晶体层数的关系^[42] (网络版彩图)

Figure 20 Phototransistor properties of 2DMCs with different layers. (a, b) Schematic illustrations of phototransistors (OPTs) based on a bulk crystal and a 2DMC; (c, d) transfer curves of OPTs based on a bulk crystal and a 2DMC; (e) performance parameters of OPTs as a function of the layer number [42] (color online).

全耗尽, 避免了沟道顶层的漏电现象导致极低的暗电流^[63]. 因此, 当沟道厚度从体层减少到单层时(图21(c, d)), 光电晶体管中的暗电流(I_{dark})降低了三个数量级(从 6.5×10^{-11} A降低到 1.3×10^{-14} A). 暗电流在光电晶体管性能中起着关键作用, 例如光敏度(P)和比探测率(D^*)与暗电流息息相关. 随着层数的减小, 暗电流降低, 光敏度(P 从 1.5×10^4 提高到 8.8×10^7)和比探测率(D^* 从 7.3×10^{12} 提高到 6.7×10^{14} Jones)显著提升. 单层二维分子晶体的光电晶体管的光敏度值为 8.8×10^7 , 是当时基于有机单晶光电晶体管中的最高值. 随着层数的增加, 光吸收强度增加, 响应度(R)从263.3增加到 443.3 A W^{-1} (图20(e)). 光敏度, 比探测率和响应度随沟道厚度的显著变化表明沟道厚度在决定材料性能和器件性能方面起到关键作用. 胡文平等^[57]利用溶液外延法制备了厚度为2~3个分子层的TFT-CN二维分子晶体. 基于二维分子晶体TFT-CN构造的近红外光电晶体管, 获得高的光电性能. 二维分子晶体的超薄特性, 载流子可以在关态下完全耗尽, 具有极低的暗电流($\approx 0.3 \text{ pA}$)以及超高的比探测率($D^* = 6 \times 10^{14}$ Jones). 并且, 他们还获得了 $9 \times 10^4 \text{ A W}^{-1}$ 的响应度和 $4 \times 10^6\%$ 的外量子效率(图21), 优于大多数报道的有机近红外光电晶体管性能(表3).

二维分子晶体的超薄特性导致其对光的绝对吸收较小. 因而, 二维分子晶体获得高的光敏度和比探测率是以牺牲响应度为代价的. 选择异质结结构作为光吸收层是提高二维分子晶体响应度的有效方法. 异质结结构具有内建电场, 有助于激子分离, 获得高响应度.

图 21 高灵敏度近红外光探测器. (a) 基于二维分子晶体的光电晶体管的示意图; (b) 转移曲线; (c) 阈值电压移动和漏源电流值与激光功率的关系图; (d) 输出曲线; (e) R 与激光功率的关系图; (f) P 和 D^* 与激光功率的关系图^[57] (网络版彩图)

Figure 21 High sensitivity near infrared of OPTs based on ultrathin TFT-CN 2DMCs. (a) 3D device schematic of OPTs; (b) transfer curves of 2DMCs OPTs; (c) the threshold voltage shift and drain-source current value plotted against laser intensities; (d) output characteristics of 2DMCs OPTs; (e) R , (f) P and D^* versus different laser intensities ^[57] (color online).

2017年, 施毅和王欣然等^[64]选用异质结作为吸光层, 构建了活性层结构为GPP(石墨烯/花四甲酸二酐(PTCDA)/并五苯)的光电晶体管器件(图22(a)). 该器件实现了 10^5 A W^{-1} 的高响应度(图22(b)). 与单一吸光材料(石墨烯/PTCDA)构成的器件(响应度 $6.3 \times 10^3 \text{ A W}^{-1}$)相比, 其响应度提高了2个数量级(图22(c)).

二维分子晶体异质结的厚度小于激子扩散长度, 可用于制备超快响应光探测器. 2020年, 李昀和施毅等^[65]通过悬浮咖啡环法方法构建了数个分子层厚的

表 3 二维分子晶体光电晶体管性能

Table 3 The performance of OPTs based on 2DMCs

材料	材料类型	制备方法	晶体层数	晶体尺寸	$R \text{ (A W}^{-1}\text{)}$	P_{max}	$D^* \text{ (Jones)}$	参考文献
BOPAnt	p	物理气相传输法	N/A	微米	3.1×10^3	2×10^5	N/A	[66]
2F-4-TFPTA	n	滴注法	2L	微米	3.6×10^3	N/A	N/A	[67]
α -6T	p	种晶外延滴注法	4L	微米	1.29×10^4	N/A	6.9×10^{13}	[62]
p-MSB	p	种晶外延滴注法	9L	毫米	2.74×10^4	N/A	7.8×10^{13}	[62]
TFT-CN	n	溶液外延法	2L	毫米	9.0×10^4	5×10^5	6×10^{14}	[57]
平面碗烯分子	p	滴注法	2L	毫米	1.91×10^4	2.58×10^7	4.93×10^{15}	[26]
C6-DPA	p	液态衬底层控自组装	1L	毫米	2.63×10^2	8.8×10^7	6.7×10^{14}	[42]
GPP	异质结	外延生长	N/A	微米	10^5	N/A	N/A	[64]
C8BTBT/ NDIC6	异质结	悬浮咖啡环法	少层	微米	1.78	50	N/A	[65]

图 22 (a) GPP光电晶体管器件的示意图; (b) R 与波长的关系图; (c) 响应时间与激光功率关系图^[64]; (d) NDI-C6/C8-BTBT异质结示意图; (e) 上升和衰减过程; (f) 响应时间与NDI-C6层数的关系图^[65] (网络版彩图)

Figure 22 (a) Schematic illustration of GPP OPTs; (b) R -wavelength relationship of a representative GPP device; (c) R as a function of laser power density^[64]; (d) schematic of NDI-C6/C8-BTBT heterojunctions; (e) the rise and decay processes; (f) the response time as a function of NDI-C6 layer numbers^[65] (color online).

C8BTBT/ N,N' -(1-己基)-1,4,5,8-萘四甲酸二酰胺(NDI-C6)二维分子晶体异质结(Type II结构), 实现了对紫外光的快速响应(图22(d)). 异质结光电晶体管的上升时间和衰减时间分别为4 ms和6 ms (图22(e)). 固定C8-BTBT为两层, 改变NDI-C6的层数, 随着NDI-C6层数的增加, 上升时间和衰减时间显著增加(图22(f)). 这表明数个分子层厚的二维分子晶体异质结是实现快速响应光电晶体管的一类重要材料. 基于二维分子晶体的光电晶体管结合了高响应性和低噪声的优势, 在未来

低成本、高性能光电子器件领域具有巨大的潜力.

6 结论与展望

二维分子晶体由于自身独特的光电性能, 吸引了越来越多研究者的注意. 在这篇综述中, 我们讨论了二维分子晶体的制备策略, 独特的光电性能及其在有机场效应晶体管、整流二极管、气体传感器和光电探测器领域的应用. 这些制备策略或从分子设计角度出发或从生长条件的控制出发, 均实现了晶体的二维生长, 得到了高质量、无晶界、低缺陷密度的二维分子晶体, 为性能研究和实际应用奠定了基础. 与多晶薄膜相比, 二维分子晶体表现出了优异的电荷注入和传输特性, 是制备有机场效应晶体管、有机光电探测器及气体传感器等器件的优异材料.

作为一类方兴未艾的材料, 尽管二维分子晶体的制备和性能研究在近几年取得了巨大的进展, 但仍面临许多未知和挑战. 比如, 对二维分子晶体在二维受限域下的电荷、激子特性的研究极为有限, 人们并不完全了解量子限域效应是否发挥作用及如何发挥作用. 从应用角度看, 二维分子晶体要想获得应用必须解决大面积低成本制备问题以及器件集成中的工艺问题. 随着人们对二维分子晶体研究的不断深入, 这些问题有望在不远的将来得到解决, 二维分子晶体必然绽放出新的光彩.

参考文献

- Wang Y, Sun L, Wang C, Yang F, Ren X, Zhang X, Dong H, Hu W. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1492–1530
- Someya T, Sekitani T, Iba S, Kato Y, Kawaguchi H, Sakurai T. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 9966–9970
- Yang F, Cheng S, Zhang X, Ren X, Li R, Dong H, Hu W. *Adv Mater*, 2018, 30: 1702415
- Xia F, Wang H, Xiao D, Dubey M, Ramasubramanian A. *Nat Photon*, 2014, 8: 899–907
- Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D, Seabaugh A, Banerjee SK, Colombo L. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 768–779
- Zhang H, Chhowalla M, Liu Z. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 3015–3017
- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 147–150
- Dean CR, Young AF, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard KL, Hone J. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 722–726
- Li L, Yu Y, Ye GJ, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen XH, Zhang Y. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 372–377
- Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev OV, Kis A. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17033
- Low T, Chaves A, Caldwell JD, Kumar A, Fang NX, Avouris P, Heinz TF, Guinea F, Martin-Moreno L, Koppens F. *Nat Mater*, 2017, 16: 182–194

- 13 Wang C, Fu B, Zhang X, Li R, Dong H, Hu W. *ACS Cent Sci*, 2020, 6: 636–652
- 14 Park SK, Kim JH, Park SY. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704759
- 15 Yamamura A, Watanabe S, Uno M, Mitani M, Mitsui C, Tsurumi J, Isahaya N, Kanaoka Y, Okamoto T, Takeya J. *Sci Adv*, 2018, 4: eaao5758
- 16 Zhang X, Dong H, Hu W. *Adv Mater*, 2018, 30: 1801048
- 17 Reese C, Bao Z. *Mater Today*, 2007, 10: 20–27
- 18 Zaumseil J, Sirringhaus H. *Chem Rev*, 2007, 107: 1296–1323
- 19 Mukherjee B, Mukherjee M, Choi Y, Pyo S. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 18870–18873
- 20 Sanda S, Nakamichi R, Nagase T, Kobayashi T, Takimiya K, Sadamitsu Y, Naito H. *Org Electron*, 2019, 69: 181–189
- 21 Qian J, Jiang S, Li S, Wang X, Shi Y, Li Y. *Adv Mater Technol*, 2018, 4: 1800182
- 22 Brondijk JJ, Roelofs WSC, Mathijssen SGJ, Shehu A, Cramer T, Biscarini F, Blom PWM, de Leeuw DM. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 056601
- 23 Zhao Y, Wu Q, Chen Q, Wang J. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 4518–4524
- 24 Li R, Zhang X, Dong H, Li Q, Shuai Z, Hu W. *Adv Mater*, 2016, 28: 1697–1702
- 25 Wulff G. *Z Kristallogr*, 1901, 34: 449–530
- 26 Fu B, Wang C, Sun Y, Yao J, Wang Y, Ge F, Yang F, Liu Z, Dang Y, Zhang X, Shao X, Li R, Hu W. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901437
- 27 Jiang L, Dong H, Meng Q, Li H, He M, Wei Z, He Y, Hu W. *Adv Mater*, 2011, 23: 2059–2063
- 28 Wang Q, Qian J, Li Y, Zhang Y, He D, Jiang S, Wang Y, Wang X, Pan L, Wang J, Wang X, Hu Z, Nan H, Ni Z, Zheng Y, Shi Y. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 3191–3198
- 29 Zhang Y, Guo Y, Song L, Qian J, Jiang S, Wang Q, Wang X, Shi Y, Wang X, Li Y. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 11246–11251
- 30 Wang Q, Juarez-Perez EJ, Jiang S, Xiao M, Qian J, Shin EY, Noh YY, Qi Y, Shi Y, Li Y. *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 044604
- 31 Jiang S, Qian J, Duan Y, Wang H, Guo J, Guo Y, Liu X, Wang Q, Shi Y, Li Y. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 6755–6760
- 32 Duan Y, Qian J, Guo J, Jiang S, Yang C, Wang H, Wang Q, Shi Y, Li Y. *Adv Electron Mater*, 2020, 6: 2000438
- 33 Yuan Y, Giri G, Ayzner AL, Zoombelt AP, Mannsfeld SCB, Chen J, Nordlund D, Toney MF, Huang J, Bao Z. *Nat Commun*, 2014, 5: 3005
- 34 Becerril HA, Roberts ME, Liu Z, Locklin J, Bao Z. *Adv Mater*, 2008, 20: 2588–2594
- 35 Diao Y, Tee BCK, Giri G, Xu J, Kim DH, Becerril HA, Stoltenberg RM, Lee TH, Xue G, Mannsfeld SCB, Bao Z. *Nat Mater*, 2013, 12: 665–671
- 36 Peng B, Huang S, Zhou Z, Chan PKL. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1700999
- 37 Zhang Z, Peng B, Ji X, Pei K, Chan PKL. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1703443
- 38 Zhang Z, Zhang X, Xin Z, Deng M, Wen Y, Song Y. *Adv Mater*, 2013, 25: 6714–6718
- 39 Hu H, Larson RG. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 7090–7094
- 40 Xu C, He P, Liu J, Cui A, Dong H, Zhen Y, Chen W, Hu W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 9519–9523
- 41 Wang Q, Yang F, Zhang Y, Chen M, Zhang X, Lei S, Li R, Hu W. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 5339–5342
- 42 Yao J, Zhang Y, Tian X, Zhang X, Zhao H, Zhang X, Jie J, Wang X, Li R, Hu W. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 16082–16086
- 43 Kim JH, Park SK, Kim JH, Whang DR, Yoon WS, Park SY. *Adv Mater*, 2016, 28: 6011–6015
- 44 He D, Qiao J, Zhang L, Wang J, Lan T, Qian J, Li Y, Shi Y, Chai Y, Lan W, Ono LK, Qi Y, Xu JB, Ji W, Wang X. *Sci Adv*, 2017, 3: e1701186
- 45 Ruiz R, Papadimitratos A, Mayer AC, Malliaras GG. *Adv Mater*, 2005, 17: 1795–1798
- 46 Dinelli F, Murgia M, Levy P, Cavallini M, Biscarini F, de Leeuw DM. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 116802
- 47 Dodabalapur A, Torsi L, Katz HE. *Science*, 1995, 268: 270–271
- 48 Ji D, Li T, Liu J, Amirjalayer S, Zhong M, Zhang ZY, Huang X, Wei Z, Dong H, Hu W, Fuchs H. *Nat Commun*, 2019, 10: 12
- 49 Jiang H, Tan KJ, Zhang KK, Chen X, Kloc C. *J Mater Chem*, 2011, 21: 4771–4773
- 50 Zhang Y, Qiao J, Gao S, Hu F, He D, Wu B, Yang Z, Xu B, Li Y, Shi Y, Ji W, Wang P, Wang X, Xiao M, Xu H, Xu JB, Wang X. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 016602
- 51 Jiang S, Wang Q, Qian J, Guo J, Duan Y, Wang H, Shi Y, Li Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 26267–26275
- 52 Jiang S, Qian J, Wang Q, Duan Y, Guo J, Zhang B, Sun H, Wang X, Liu C, Shi Y, Li Y. *Adv Electron Mater*, 2020, 6: 2000136
- 53 Liu J, Jiang L, Hu W, Liu Y, Zhu D. *Sci China Chem*, 2019, 62: 313–330
- 54 Wu G, Chen C, Liu S, Fan C, Li H, Chen H. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1500136
- 55 Jia R, Wu X, Deng W, Zhang X, Huang L, Niu K, Chi L, Jie J. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1905657
- 56 Shi Y, Jiang L, Liu J, Tu Z, Hu Y, Wu Q, Yi Y, Gann E, McNeill CR, Li H, Hu W, Zhu D, Sirringhaus H. *Nat Commun*, 2018, 9: 2933

- 57 Wang C, Ren X, Xu C, Fu B, Wang R, Zhang X, Li R, Li H, Dong H, Zhen Y, Lei S, Jiang L, Hu W. *Adv Mater*, 2018, 30: 1706260
- 58 Zhu X, Zhang Y, Ren X, Yao J, Guo S, Zhang L, Wang D, Wang G, Zhang X, Li R, Hu W. *Small*, 2019, 15: 1902187
- 59 Li H, Shi Y, Han G, Liu J, Zhang J, Li C, Liu J, Yi Y, Li T, Gao X, Di C, Huang J, Che Y, Wang D, Hu W, Liu Y, Jiang L. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4380–4384
- 60 Hu M, Liu J, Zhao Q, Liu D, Zhang Q, Zhou K, Li J, Dong H, Hu W. *Sci China Mater*, 2019, 62: 729–735
- 61 Baeg KJ, Binda M, Natali D, Caironi M, Noh YY. *Adv Mater*, 2013, 25: 4267–4295
- 62 Cao M, Zhang C, Cai Z, Xiao C, Chen X, Yi K, Yang Y, Lu Y, Wei D. *Nat Commun*, 2019, 10: 756
- 63 Kufer D, Konstantatos G. *ACS Photonics*, 2016, 3: 2197–2210
- 64 Chen X, Liu X, Wu B, Nan H, Guo H, Ni Z, Wang F, Wang X, Shi Y, Wang X. *Nano Lett*, 2017, 17: 6391–6396
- 65 Guo J, Jiang S, Pei M, Xiao Y, Zhang B, Wang Q, Zhu Y, Wang H, Jie J, Wang X, Shi Y, Li Y. *Adv Electron Mater*, 2020, 6: 2000062
- 66 Li A, Yan L, Liu M, Murtaza I, He C, Zhang D, He Y, Meng H. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 5304–5309
- 67 Kim JH, Oh S, Park SK, Park SY. *Adv Electron Mater*, 2019, 5: 1900478

Two-dimensional molecular crystals: a review

Jiarong Yao¹, Xinzi Tian¹, Rongjin Li^{1*}, Wenping Hu^{1,2,3}

¹ Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University and Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China

² Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

³ Joint School of National University of Singapore and Tianjin University, International Campus of Tianjin University, Fuzhou 350207, China

*Corresponding author (email: lirj@tju.edu.cn)

Abstract: Two-dimensional molecular crystals (2DMCs) have characteristics of long-range order, free boundary and low defect density, which make them ideal candidates to build high-performance optoelectronic devices. The low-cost and large-area production of 2DMCs is a key to their applications. At present, many methods have been developed for the controlled preparation of 2DMCs in gas or liquid phases, and the unique optoelectronic properties of 2DMCs have been revealed. In this review, we summarized the preparation methods of 2DMCs and their applications in the devices such as field-effect transistors and phototransistors.

Keywords: Two-dimensional molecular crystals, organic single crystals, organic electronics, organic field-effect transistors, phototransistors

doi: [10.1360/SSC-2020-0210](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0210)