

C8-BTBT 薄膜结晶形貌及 OTFT 器件性能研究*

黄玲玲^{1,2}, 陈幸福^{1,2}, 胡 鹏^{1,2}, 李 博^{1,2}, 王向华^{1,2**}, 胡俊涛^{1,2}

(1. 合肥工业大学光电技术院, 特种显示技术国家工程实验室, 合肥 230009; 2. 安徽省部共建现代显示技术国家重点实验室(培育基地), 合肥 230009)

摘 要: 以 p 型共轭有机小分子 2,7 二辛基[1]苯并噻吩并[3,2-b]苯并噻吩(C8-BTBT)作为底栅顶接触有机薄膜晶体管(OTFT)的有源层, 采用浸渍提拉法、喷墨打印法和真空蒸镀法三种制备工艺, 探究半导体薄膜载流子迁移率与结晶形貌的关系, 发现不同工艺下有机小分子呈现出不同的生长行为和结晶情况, 在很大程度上决定了 OTFT 器件性能的优劣; 此外, 通过 XRD 分析研究了退火处理对 C8-BTBT 结晶的影响。结果表明, 真空蒸镀制备的薄膜具有更高的结晶度、衬底覆盖率高, 并且呈现出 SK(Stranski-Krastanov)模式的结晶生长特征, 相应器件中陷阱密度最低, 迁移率高达 $5.44 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 开关比超过 10^6 ; 且退火处理会严重破坏 C8-BTBT 薄膜的结晶。因此, 控制半导体层的生长行为, 提升半导体层的覆盖率和结晶度是制备高性能共轭小分子 OTFT 器件的有效途径。

关键词: 2,7 二辛基[1]苯并噻吩并[3,2-b]苯并噻吩; 结晶形貌; 结晶度; 迁移率; 有机薄膜晶体管

中图分类号: TN386.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-488X(2020)01-0028-07

Study of Crystallographic Morphology and OTFT Properties of C8-BTBT Thin Films

HUANG Lingling^{1,2}, CHEN Xingfu^{1,2}, HU Peng^{1,2}, LI Bo^{1,2}, WANG Xianghua^{1,2}, HU Juntao^{1,2}
(Key Lab of Special Display Technology, National Engineering Lab of Special Display Technology, State Key Lab of Advanced Display Technology, Academy of Opto-Electronic Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, CHN)

Abstract: In order to investigate the relationship between carrier mobility and crystal morphology of semiconductor thin films, the p-type conjugated organic small molecule 2,7 dioctyl [1] benzothieno [3,2-b] [1] benzothiophene (C8-BTBT) was adopted as the active layer of bottom-gate top-contact organic thin film transistor (OTFT), three kinds of processes, and dip-coating, ink-jet printing and vacuum evaporation, were used to prepare the C8-BTBT film. The growth behavior and crystalliza-

收稿日期: 2019-09-04

* 基金项目: 国家自然科学基金(No.51203039); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JZ2018YYPY0300); 高等学校学科创新引智计划项目(B12019);

作者简介: 黄玲玲(1996—), 女, 硕士研究生, 研究方向为微纳功能材料与器件; (E-mail:1679745174@qq.com)

陈幸福(1993—), 男, 硕士研究生, 研究方向为微纳功能材料与器件;

胡 鹏(1994—), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能性光电材料;

** 通讯作者: 王向华(1978—), 副教授, 研究方向为微电子与光电子器件的设计与制造。

tion of small organic molecules and their effects on the properties of OTFT devices varied with different processes. In addition, the effect of annealing treatment on crystallization of C8-BTBT was studied by XRD measurements. The results show that the films deposited by evaporation have higher crystallinity, high substrate coverage, and exhibit the Stranski-Krastanov (SK) growth mode, and the trap density of the corresponding device is the lowest, so that the mobility is as high as $5.44 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and the on/off is more than 10^6 . In addition, annealing could severely destroy the crystallization of C8-BTBT. Therefore, controlling the growth behavior of the semiconductor layer, therefore improving the coverage and crystallinity of the semiconductor layer is an effective way to fabricate high performance conjugated small molecule OTFT devices.

Key words: C8-BTBT; crystallographic morphology; crystallization; mobility; organic thin film transistor (OTFT)

引 言

有机半导体因具有更高的载流子迁移率和更好的透明性,被广泛应用于平板显示^[1]、互补集成电路^[2]及生物医学^[3]等领域。近些年, π 共轭有机半导体在有机电子学领域如:有机薄膜晶体管(OTFT)^[4-5]、有机场效应晶体管(OFET)^[6]、有机光伏器件(OPV)^[7]等产生重大影响。有机半导体薄膜的载流子迁移率是一项重要的性能指标,并且极易受薄膜形貌、结晶度和分子排列堆积结构的影响^[8-9]。因此,半导体层的形成过程尤为重要。

制备半导体薄膜常采用的溶液法工艺有溶液剪切法^[10]、喷墨打印法^[11-12]、旋转涂布^[13]等。由于有机分子间的范德华相互作用,溶液法制备有机薄膜的晶体取向、晶粒尺寸和结晶度对于成膜过程、溶剂蒸发速率^[14]、退火等条件非常敏感。例如,某些有机分子可通过改变成膜过程^[15]形成不同的分子堆积结构。此外,真空沉积法能制备高纯度的薄膜,且成膜过程及厚度可被精确控制,是目前广泛使用的工艺。

为了提升有机半导体的载流子迁移率,近些年的研究重点主要聚焦在分子设计、新型工艺技术开发、材料组分优化、薄膜后处理工艺等方面。目前,p型半导体 OTFT 器件性能已经有了很大的提升,从首次报道的聚噻吩^[16]发展到近几年报道的高度有序的 C8-BTBT 结晶薄膜^[9],空穴迁移率从 $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提升到 $43 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。苯并噻吩[3, 2-b]苯并噻吩(BTBT)因其合成简单和化学稳定性,引起了研究者广泛的兴趣,衍生出一系列具有不同端基的有机小分子半导体材料。2,7-二辛基[1]苯并噻吩并[3, 2-b]苯并噻吩(C8-BTBT)共轭有机小分子是 BTBT 的衍生物之一,具有超高的载流子迁移率^[9],且由于其高的电离

势而在空气中具有优异的稳定性^[17],在有机电子器件研究领域备受关注。M. Moh 等人^[18]在蓝宝石衬底上采用真空蒸镀制备有序生长的 C8-BTBT 薄膜,并研究了其结构与电学性能的相互关系。He 等人^[19]在原子级平坦的氮化硼(BN)上采用气相沉积实现了大面积二维以及单层 C8-BTBT 分子晶体的外延生长,基于单层 C8-BTBT 晶体薄膜的器件迁移率达到 $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。2011 年,Minemawari 等人^[14]设计了一种将反溶剂结晶技术与喷墨打印技术相结合的方法,将反溶剂的微小液滴和半导体溶液混合在含有突起的图案化亲水区域,引发均匀的单晶薄膜的可控生长,制备了高结晶度的有机半导体 C8-BTBT 单晶薄膜,具有近乎完美的结晶和极高的化学纯度,平均载流子迁移率高达 $16.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Yuan 等人^[9]采用偏心旋涂法实现了 C8-BTBT 高度有序的晶体堆积结构,结合 C8-BTBT 与聚苯乙烯的垂直相分离,减少了绝缘层/半导体层的界面陷阱密度,器件最高空穴迁移率达到 $43 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,与多晶硅器件相当。随着 C8-BTBT 材料在有机电子器件的应用中越来越受关注,而有机半导体薄膜的导电能力与薄膜的宏观形貌以及微观结晶密切相关,制备高质量高性能的器件阵列要求能够深入理解半导体层的形貌及结晶与相应器件性能之间的对应关系。因此,探究不同工艺条件下所形成的 C8-BTBT 半导体薄膜的结晶形貌是制备优异性能 OTFT 器件的重要基础^[11],而且对这类有机半导体薄膜的工艺与性能的研究也具有一定的参考价值。

文章采用了浸渍提拉法、喷墨打印法和真空蒸镀法沉积 C8-BTBT 薄膜,溶液法制备的薄膜采用不同的温度进行退火处理,探究不同工艺条件下有机半导体小分子薄膜结晶形貌及其对相应 OTFT 器件载流

子迁移率的影响。

1 实验

1.1 C8-BTBT 化学组成与晶格排列

C8-BTBT 的化学结构式和晶体结构如图 1 所示。在 BTBT 分子两端连有两个辛基链,其 BTBT 核心部分形成一个人字形层,与基底平行排列,其较长的轴几乎垂直于衬底表面,这导致了烷基链层和二维半导体层的片状堆积,从而使载流子在平行于衬底表面的方向上有效地传输。换句话说,在以 C8-BTBT 为半导体层的 OTFT 中,载流子传输是通过有效利用共轭的 BTBT 核心部分实现的^[20],这要求半导体薄膜具有高的结晶度。

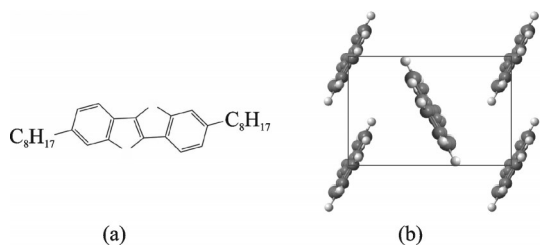


图 1 C8-BTBT 的化学结构式(a)和晶体结构(b)

Fig. 1 Chemical structure and crystal structure of C8-BTBT

1.2 OTFT 器件制备

研究采用的底栅顶接触 OTFT 器件结构如图 2 所示。所用衬底为表面有 300 nm SiO₂ 的 n 型重掺杂硅片,以重掺杂硅作为栅极 G、PVP 修饰的 SiO₂ 层作栅绝缘层,C8-BTBT 作为有源层。随后,真空蒸镀图案化的 Ag 作为源极 S 和漏极 D。具体如下:

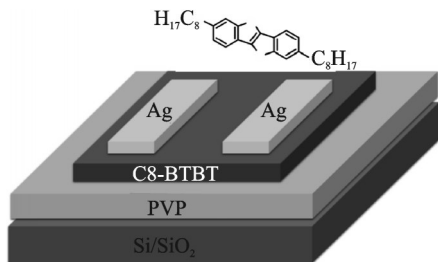


图 2 OTFT 器件结构示意图

Fig. 2 Schematic of OTFT device structure

(1) 衬底准备。依次用丙酮、无水乙醇和去离子水将硅片清洗干净,用高纯氮气初步去除表面水分并在 100 °C 下加热烘干^[11,21],随后经紫外臭氧处理 10 min。

(2) PVP 修饰。取 0.42 g 聚(4-乙基苯酚)(PVP)、0.28 g 甲基化聚(三聚氰胺-co-甲醛)(PMF)和 9 mL 的丙二醇单甲醚醋酸酯(PGMEA)混合并充分震荡^[12]。将配好的 PVP 溶液过滤后均匀涂布在清洗好的硅片上。具体旋涂参数为:5 s,500 r/min;40 s,4000 r/min。迅速将样品置于 180 °C 真空烘箱中退火 90 min 后取出。所得 PVP 层厚度约为 120 nm。

(3) 有源层制备。以修饰有 PVP 层的 SiO₂ 为衬底,研究制备有源层采用的三种工艺方法具体如下:

浸渍提拉:配制浓度为 15 mg/mL C8-BTBT 的甲苯溶液,采用的浸渍提拉参数为:浸渍速度 30 mm/min;浸渍时间 180 s;提拉速度 4 mm/min。

喷墨打印:墨水采用 C8-BTBT 与溶剂四氢化萘质量比为 1.5% 进行配置,将墨水通过 0.45 μm 过滤器注入墨盒,喷墨稳定后打印 C8-BTBT 单线条薄膜。

两种溶液法制备的 C8-BTBT 厚度约为 50 nm。

真空蒸镀:称取 10 mg 的 C8-BTBT 粉末,蒸镀得到的有源层厚度为 50 nm。

(4) 源漏电极制备。真空蒸镀银作为 OTFT 的源漏电极^[22],沟道长宽比为 $L/W=80 \mu\text{m}/800 \mu\text{m}$,银电极厚度为 90 nm。

1.3 实验材料及仪器

实验中所用 C8-BTBT 购于苏州纳凯科技有限公司。所用 PVP,PMF,PGMEA 及四氢化萘试剂购于西格玛有限公司。所用提拉镀膜机为江阴市佳图科技有限公司的 DP100-BE 型。压电式喷墨打印机为日本富士公司提供的 DMP3000。金相显微镜为 Leica 提供的 DM-2500M。所用 X 射线衍射仪为荷兰帕纳科提供的 X'Pert PRO MPD。OTFT 器件的性能测试仪为 Keithley 4200-SCS。

2 结果与讨论

2.1 不同工艺条件下 C8-BTBT 薄膜的生长结晶行为及微观形貌

三种不同工艺制备 C8-BTBT 薄膜的偏光显微镜图以及原子力显微镜图(AFM)如图 3 所示。从图中可以看出,浸渍提拉制备的薄膜具有明显的取向生长的结晶行为,有助于半导体小分子的排列,但薄膜不均匀不连续,覆盖率低;打印的单线条薄膜边缘钉扎较为规整,晶粒尺寸较大,在沟道区域的覆盖率更高,且较大的晶粒尺寸意味着更少的晶粒间隙,载流子的传输就更有利;蒸镀的 C8-BTBT 薄膜表现出均

匀致密的结晶,真空蒸镀可以非常有效地制备高纯度、分子排列高度有序的薄膜^[18],有助于载流子在源漏极间的传输。

从 AFM 图中可以看出,打印和蒸镀的 C8-BT-BT 均呈现出二维层状的结晶^[11],而提拉制备的薄膜结晶不连续,覆盖率低,这显然不利于载流子的传输。此外,蒸镀的 C8-BTBT 薄膜的结晶堆积层数比打印的更为密集,呈现出 Stranski-Krastanov (SK) 生长模式,也称为“层+岛”生长。在蒸镀过程中首先沿平行于衬底表面方向生长形成连续的一层,随后晶粒成核并逐层生长成岛状,台阶较清晰。其内部晶格排列有序, π - π 堆积面平行于衬底表面,在整个生长过程中,分子排列的有序度逐步增加,意味着有效的电荷传输^[23]。

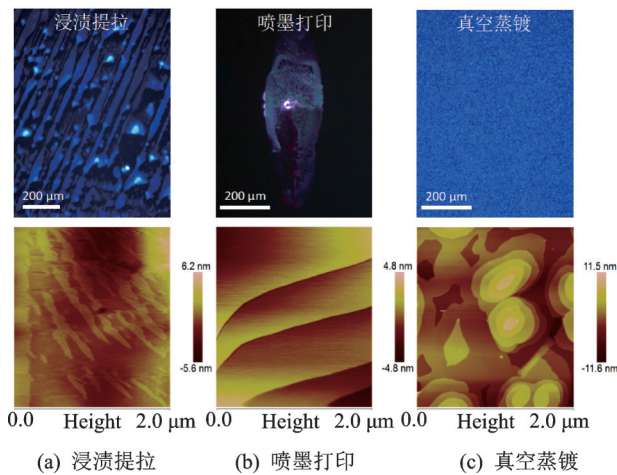


图3 三种不同工艺方法制备的 C8-BTBT 薄膜的偏光显微镜图以及原子力显微镜图(AFM)

Fig. 3 Polarizing microscope and atomic force microscope (AFM) images of C8-BTBT thin films prepared by various processes

2.2 退火处理对溶液法制备的 C8-BTBT 薄膜结晶的影响

在器件制备中通常会进行退火处理,以达到去除溶剂或使半导体分子在退火过程中不断运动并有序排列的目的。为此,文章研究了溶液法制备的 C8-BTBT 在不同温度退火处理后结晶情况的变化,如图 4 所示。从图中可以看出,无论是提拉或是打印的 C8-BTBT 薄膜,在 60 °C 和 80 °C 退火之后就开始逐渐出现结晶的裂缝,这种情况不利于载流子的传输;在 100 °C 退火处理 10 min 后,可以明显观察到 C8-BT-BT 薄膜结晶的连续性在高温下完全被破坏,且已无明显结晶,这种情况下源漏电极之间是无法进行有效

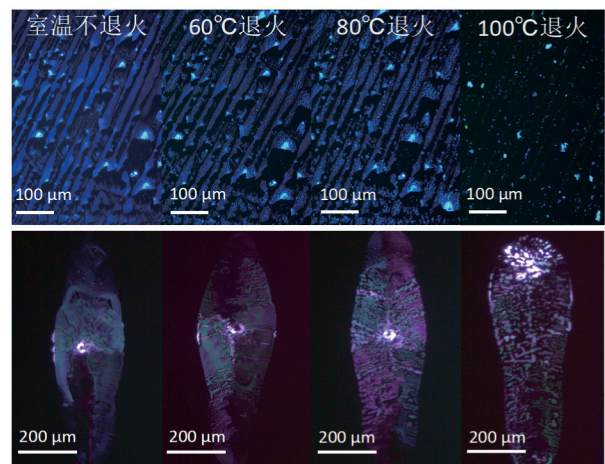


图4 两种溶液法(上:浸渍提拉,下:喷墨打印)制备 C8-BT-BT 薄膜在不同温度退火处理 10 min 后的偏光显微镜图

Fig. 4 Polarizing microscope images of solution-processed C8-BTBT films (top: dip-coating, bottom: ink-jet printing) after annealing at different temperatures for 10 min

的电荷传输的。

2.3 不同工艺条件 C8-BTBT 薄膜的 XRD

除了半导体薄膜的宏观形貌,晶格内部的结晶度也是影响半导体器件性能的重要因素。完美的晶格堆积才能保证分子间 π 电子的有效传输,才能得到较高的电子迁移率。

因此,研究用 X 射线衍射(XRD)表征了不同工艺条件 C8-BTBT 薄膜的微观结构和晶体取向,如图 5 所示。图中出现了 C8-BTBT 的三个衍射峰,其衍射峰位分别位于 $2\theta = 3^\circ, 6^\circ, 9^\circ$, 对应 C8-BTBT 的 (001), (002), (003) 晶面衍射。从图中可以看出,蒸

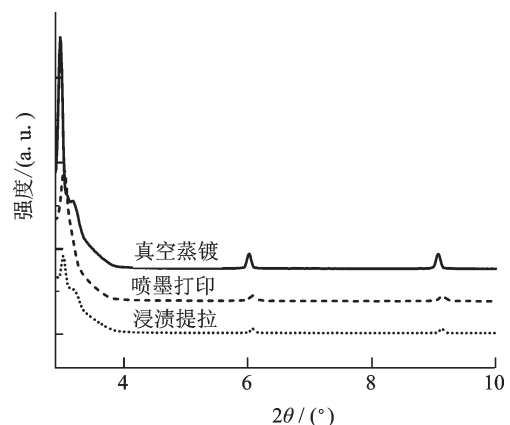


图5 三种不同工艺制备的 C8-BTBT 薄膜的 XRD
Fig. 5 XRD patterns of C8-BTBT thin films prepared by 3 various processes

镀的 C8-BTBT 薄膜的衍射峰强度最强,表明其结晶度最高,内部晶格排列堆积更为有序,能够保证电荷的有效传输;而打印、提拉的半导体薄膜的衍射峰强度明显较弱。

此外,为了能深入地理解退火处理对 C8-BTBT 薄膜结晶变化的影响,文章将不同退火温度下溶液法制备的 C8-BTBT 薄膜样品进行了 XRD 的表征,如图 6 所示。从图中可以看出,在 60 °C、80 °C 退火处理之后,C8-BTBT 的三个晶面衍射峰强度明显减弱,表明其结晶度下降;而 100 °C 退火的样品的三个衍射峰基本上已经消失,说明 100 °C 高温退火会直接破坏 C8-BTBT 的结晶。因此,在制备器件的过程中应避免对 C8-BTBT 的退火处理。

2.4 不同工艺条件的 OTFT 器件性能

基于不同工艺条件制备 C8-BTBT 薄膜的 OTFT 器件的转移特性曲线如图 7 所示。这里,所有器件都是同一批次制备并在同等条件下测试。

根据图 7 中 I_D 对 V_G 曲线在饱和区 ($V_D = -60$ V) 的斜率可计算出 OTFT 器件的饱和场效应迁移率和

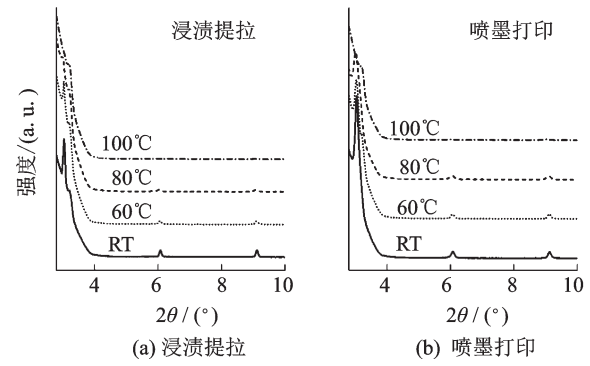


图 6 溶液法制备的 C8-BTBT 薄膜在不同温度退火处理 10 min 后的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of solution-processed C8-BTBT films after annealing at different temperatures for 10 mins

阈值电压^[24]:

$$I_D = \mu \frac{WC_i}{2L} (V_G - V_T)^2 \quad (1)$$

其中, μ 为场效应迁移率, V_T 为阈值电压, V_G 为栅电压, I_D 为漏电流, W 和 L 分别对应沟道的宽度和长度, C_i 为绝缘层电容^[25]。研究中绝缘层的 C_i 值经 LCR 测试仪测得为 8.5 nF/cm²。

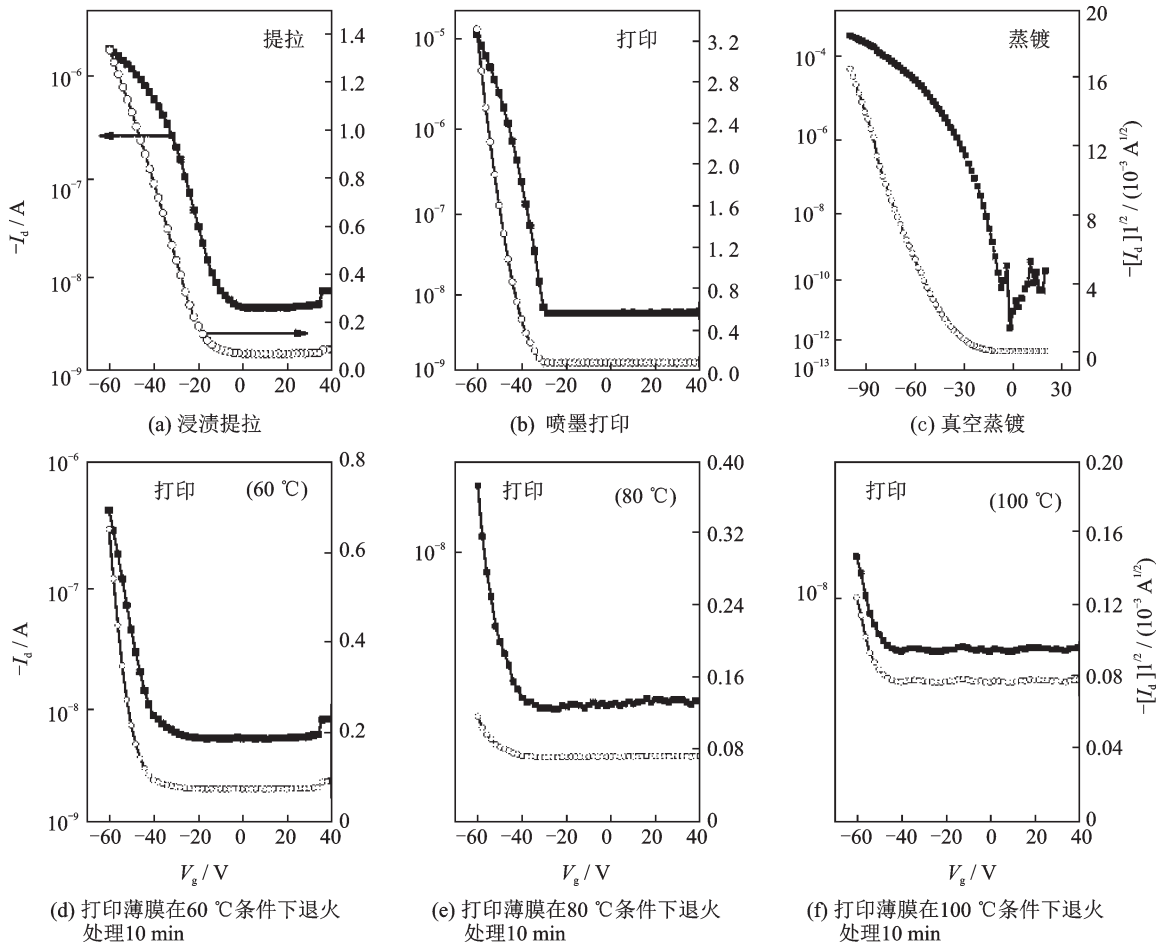


图 7 不同工艺底接触器件的转移特性曲线

Fig. 7 Transferring characteristics of bottom-contact device with different processes

另外,为了深入探究器件性能变化的根本原因,用以下公式计算了三种工艺 OTFT 器件中的陷阱密度^[26]:

$$SS \approx \frac{kT \ln 10}{q} \left(1 + \frac{qN_{tr}}{C_i}\right) \quad (2)$$

式中, q 是电子电荷, k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。

各工艺条件下 OTFT 器件的迁移率 μ 、电流开关比 I_{on}/I_{off} 、阈值电压 V_T 、亚阈值摆幅 SS 及陷阱密度 N_{tr} 具体计算结果见表 1 所列(由于退火后性能大幅衰减,部分参数不予计算)。

表 1 不同工艺 OTFT 器件的性能统计

Tab.1 Device parameters of OTFT devices with different processes

工艺	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	I_{on}/I_{off}	V_T/V	$SS/(\text{V} \cdot \text{decade}^{-1})$	N_{tr}/cm^{-2}
提拉	0.025	370	-16.0	12.5	1.3×10^{13}
打印	0.624	2×10^3	-39.7	5.56	5.9×10^{12}
蒸镀	5.440	5×10^6	-30.0	3.85	4.0×10^{12}
打印(@60 °C)	0.002	76	-39.2	/	/
打印(@80 °C)	2×10^{-4}	2	-35.0	/	/
打印(@100 °C)	4×10^{-4}	2.5	-30.5	/	/

对比不同工艺条件下 C8-BTBT 的器件迁移率发现,蒸镀的 C8-BTBT 器件显示出优异的载流子传输特性,其场效应迁移率达到 $5.44 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,而打印、提拉的 C8-BTBT 器件迁移率为 $0.624, 0.025 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,降低了 1 到 2 个数量级;此外,蒸镀的器件的电流开关比 I_{on}/I_{off} 较提拉、打印的高 3 到 4 个数量级,表现出良好的开关特性,其关态电流约为 $5.5 \times 10^{-11} \text{ A}$,比提拉、打印的关态电流低 2 个数量级,这归因于半导体层的高纯度和结晶度。此外,通过对比不同工艺器件中的陷阱密度发现,蒸镀的器件陷阱密度最小,再次表明蒸镀的 C8-BTBT 薄膜更纯净、平整、有序,与绝缘层的界面接触较好,而打印、提拉的陷阱密度依次增大,从而使器件迁移率降低^[26]。由于提拉制备的薄膜相应器件退火后无性能,这里根据打印的结果进行讨论。对于不同退火温度处理的打印 C8-BTBT 薄膜器件,结合相应薄膜的 XRD 分析可以看出,薄膜的结晶度极大地影响器件的迁移率,60 °C 退火后降低到原来的 10%,衍射峰强度的减弱意味着结晶被破坏和晶格排列的有序性降低,其 $\pi - \pi$ 的载流子传输能力降低,导致迁移率的快速衰减。综上所述,蒸镀的 C8-BTBT 器件具有最优的器件性能,这归因于相应薄膜具

有较高的纯度、结晶度以及覆盖率^[11]。

3 结 论

以 C8-BTBT 作为 OTFT 器件的有源层,分析不同工艺条件下有机小分子结晶形貌及其对器件性能的影响。结果表明,影响小分子半导体结晶形貌的一个重要因素是其生长方式。其中,喷墨打印制备的 C8-BTBT 单线条薄膜具有晶粒尺寸大、覆盖率高的特点,场效应迁移率达到 $0.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;真空蒸镀制备的 C8-BTBT 薄膜呈现出更为平整致密且有序堆积的结晶,其 XRD 图谱显示出强烈的面外取向特征,且相应器件中的陷阱密度最低,最终器件迁移率达到 $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;此外,退火会严重破坏 C8-BTBT 的结晶,使器件性能大幅衰减。相对于溶液法工艺,真空蒸镀制备的薄膜具有更高的结晶质量和良好的界面接合性。因此,高结晶度、高覆盖率以及高纯度的结晶薄膜是制备基于有机共轭小分子半导体的高性能 OTFT 器件的重要条件,也是溶液法工艺未来的研究方向。

参 考 文 献

- [1] Kim G W, Lampande R, Choe D C, et al. Next generation smart window display using transparent organic display and light blocking screen[J]. Optics Express, 2018, 26(7): 8493-8502.
- [2] Ford M J, Labram J G, Ming W, et al. Carrier-selective traps: a new approach for fabricating circuit elements with ambipolar organic semiconductors [J]. Advanced Electronic Materials, 2017, 3(3): 1600537.
- [3] Liu D, Chu Y, Wu X, et al. Side-chain effect of organic semiconductors in OFET-based chemical sensors[J]. Science China-Materials, 2017, 60(10): 977-984.
- [4] Wei W, Yang C, Mai J, et al. High mobility solution-processed C8-BTBT organic thin-film transistors via UV-ozone interface modification [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(40): 10652-10659.
- [5] 陈世琴, 陈梦婕, 邱龙臻. 石墨烯电极的有机薄膜晶体管研究 [J]. 液晶与显示, 2012, 27(1): 595-598.
- [6] Park Y D, Lim J A, Lee H S, et al. Interface engineering in organic transistors[J]. Materials Today, 2007, 10(3): 46-54.
- [7] Yin X, An Q, Yu J, et al. Side-chain engineering of Benzo[1,2-b:4,5-b'] dithiophene core-structured small molecules for high-performance organic solar cells [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 25355.
- [8] Wang S, Niu D, Lyu L, et al. Interface electronic structure and morphology of 2,7-dioctyl 1 benzothieno 3,2-b benzothiophene (C8-BTBT) on Au film [J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 696-703.

- [9] Yuan Y, Giri G, Ayzner A L, et al. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method[J]. *Nature Communications*, 2014, 5, 1-9.
- [10] Temino I, Del Pozo F G, Ajayakumar M R, et al. A rapid, low-cost, and scalable technique for printing state-of-the-art organic field-effect transistors[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2016, 1(5), 1-7.
- [11] 王向华, 顾勋, 张春雨, 等. 喷墨打印 C8-BTBT 薄膜中的衬底效应及其 OTFT 器件[J]. *微纳电子技术*, 2017, 54(8): 522-527.
- [12] 吕申宸. 基于非对称结构的有机半导体喷墨打印工艺及其取向机制研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [13] Funada S, Shaari S, Naka S, et al. Organic thin-film transistors with bilayer of rubbed and evaporated hydrocarbon-based acene as active layer[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2017, 60: 1-4.
- [14] Minemawari H, Yamada T, Matsui H, et al. Inkjet printing of single-crystal films[J]. *Nature*, 2011, 475(7356): 364-367.
- [15] Diao Y, Tee B C K, Giri G, et al. Solution coating of large-area organic semiconductor thin films with aligned single-crystalline domains[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(7): 665-671.
- [16] Koezuka H, Tsumura A, Ando T. Field-effect transistor with polythiophene thin film[J]. *Synthetic Metals*, 1987, 18(1): 699-704.
- [17] Soeda J, Hirose Y, Yamagishi M, et al. Solution-crystallized organic field-effect transistors with charge-acceptor layers: high-mobility and low-threshold-voltage operation in air [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(29): 3309
- [18] Moh A M, Khoo P L, Sasaki K, et al. Growth and characteristics of c8-btbt layer on c-sapphire substrate by thermal evaporation[J]. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2018, 215(11), 1-5.
- [19] He D, Zhang Y, Wu Q, et al. Two-dimensional quasi-free-standing molecular crystals for high-performance organic field-effect transistors[J]. *Nature Communications*, 2014, 5, 1-7.
- [20] Yamagishi Y, Noda K, Kobayashi K, et al. Interlayer resistance and edge-specific charging in layered molecular crystals revealed by kelvin-probe force microscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(6): 3006-3011.
- [21] 王向华, 吕申宸, 张春雨, 等. 有机半导体在非对称金-石墨烯电极上的取向生长[J]. *固体电子学研究进展*, 2017, 37(4): 288-293.
- [22] 熊贤凤, 元 淼, 林广庆, 等. 基于聚(4-乙烯基苯酚)衬底修饰层喷墨打印的小分子有机半导体薄膜制备和表征[J]. *发光学报*, 2014, 35(1): 105-112.
- [23] Lyu L, Niu D, Xie H, et al. The correlations of the electronic structure and film growth of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b]benzothiophene (C8-BTBT) on SiO₂ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pcp*, 2016, (2): 1669-1676.
- [24] Dimitrakopoulos C D, Malenfant P R L. Organic thin film transistors for large area electronics [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(14): 99.
- [25] 陈世琴, 陈梦婕, 邱龙臻, 等. 不同表面修饰制备高性能柔性薄膜晶体管[J]. *发光学报*, 2013, 34(10): 1392-1399.
- [26] Li L, Gao P, Baumgarten M, et al. High performance field-effect ammonia sensors based on a structured ultrathin organic semiconductor film [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(25): 3419-3425.
- [27] Zhai Y, Baniya S, Zhang C, et al. Giant Rashba splitting in 2D organic-inorganic halide perovskites measured by transient spectroscopies[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e1700704.
- [28] Giovanni D, Chong W K, Dewi H A, et al. Tunable room-temperature spin-selective optical Stark effect in solution-processed layered halide perovskites[J]. *Science Advances*, 2016, 2(6): e1600477.
- [29] Giovanni D, Chong W K, Liu Y Y F, et al. Coherent spin and quasiparticle dynamics in solution-processed layered 2D lead halide perovskites[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(10): 1800664.
- [30] Chen X, Lu H, Li Z, et al. Impact of layer thickness on the charge carrier and spin coherence lifetime in two-dimensional layered perovskite single crystals [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(9): 2273-2279.
- [31] Stoumpos C C, Cao D H, Clark D J, et al. Ruddlesden - Popper hybrid lead iodide perovskite 2D homologous semiconductors[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2852-2867.
- [32] Stranks S D, Plochocka P. The influence of the Rashba effect [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(5): 381-382.
- [33] Rashba E I. Semiconductors with a loop of extrema[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2015, 201: 4-5.
- [34] Mak K F, He K, Shan J, et al. Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity [J]. *Nature Nanotechnology*, 2012, 7(8): 494-498.
- [35] Damen T C, Leo K, Shah J, et al. Spin relaxation and thermalization of excitons in GaAs quantum wells[J]. *Applied Physics Letters*, 1991, 58(17): 1902-1904.
- [36] Wang R, Hu S, Yang X, et al. Circularly polarized photoluminescence and Hanle effect measurements of spin relaxation in organic - inorganic hybrid perovskite films[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(12): 2989-2995.

(上接第 27 页)