为什么是累积型？ 有机电化学晶体管的关断速度远快于开启速度

Jiajie Guo,[1†] Shinya E. Chen,[1†] Rajiv Giridharagopal,[2] Connor G. Bischak,[2] Jonathan W. Onorato,[3] Kangrong Yan,[4] Ziqiu Shen,[4] Chang-Zhi Li,[4] Christine K. Luscombe,[3,5] David S. Ginger[2].*

[1] 分子工程与科学研究所，华盛顿大学，美国华盛顿州西雅图 98195。[2] 化学系，华盛顿大学，美国华盛顿州西雅图 98195。[3] 材料科学与工程系，华盛顿大学，美国华盛顿州西雅图 98195。[4] 硅材料国家重点实验室，高分子科学与工程系，浙江大学，中国杭州 310027。[5] π共轭聚合物研究组，冲绳科学技术大学院大学，日本冲绳县恩纳村 904-0495。

† 这两位作者对本研究贡献相同。* 通讯作者电子邮箱，dginger@uw.edu

摘要

理解影响器件切换时间的因素，对于将有机电化学晶体管（OECTs）应用于神经形态计算和实时传感至关重要。现有器件工作模型无法解释实验观察到的现象：在积累模式有机电化学晶体管中关断时间通常远快于开启时间。通过原位 X 射线显微成像，我们对晶体管沟道的局部掺杂水平进行了

设计因素以及物理和化学因素共同作用的结果，其中包括沟道几何结构、掺杂与去掺杂动力学的差异，以及载流子依度依赖的迁移率这一物理现象。我们表明，在所研究的模型器件中，离子传

机电化学晶体管提供了指导。

Main

有机电化学晶体管（OECT）目前正被探索用于生物电子学、[1–4] 逻辑电路元件[5,6] 和神经形态器件等领域。[7–10] 作为一类晶体管，OECT具有高跨导（≈ mS）、[11] 低工作电压（通常为< 1 V）[11] 以及对具有生物学意义的离子[12,13] 和神经递质的直接响应能力。[7,13] OECT所用有机半导体通常柔软

充分发挥OECT的潜力，就必须更深入地理解晶体管的基本工作机制，尤其是晶体管的开关行为：这对神经形态计算的训练阶段，以及模拟晶体管阵列的行为及其缩放特性都至关重要。[7,14]

在OECT中，有机半导体——在此语境下也称为有机混合离子-电子导体（OMIEC）——用作沟道有源层，最常见的材料是共轭聚合物。[22–26] OECT的电导率由电化学栅极电势调制，该电势控制共轭聚合物构建的掺杂水平（氧化还原状态）。重要的是，与传统场效应晶体管（FET）不同，

导率：从电解质中注入的反离子则为注入的电子载流子提供电荷补偿。[27] 在稳态下，沟道电流

质因数。[30]

与稳态性能相比，我们目前对有机电化学晶体管动力学的了解仍十分有限。[29]例如，对于具有相同 μC^* 的材料，其开关速度可能相差多个数量级。[31]了解有机电化学晶体管的开关行为，对于设计逻辑单元以及模拟

和感知神经活动至关重要，而神经活动通常以 ≈ 100 Hz 的频率运行。[16] 广泛使用的 Bernards 模型采用等效 RC 电路描述离子通路的瞬态行为，并对沟道电荷分布作出准静态近似。[28] 基于原始 Bernards 模型，人们提出了若干改进模型，采用更复杂的等效电路描述离子电路。[32,33] 最近，Paudel 等人[34] 展示了一种基于漂移-扩散过程的二维有限元模[illegible]指出开关[illegible]子电流，而传统模型忽略了这一点。然而，值得注意的是，所有这些动力学研究均以聚（3,4-乙烯二氧噻吩）：聚（苯乙烯磺酸）（PEDOT:PSS）为研究对象；这种材料工作于耗尽模式 OECT，即未施加栅极电势时，晶体管处于导通状态。基于 PEDOT:PSS 的有机电化学晶体管的瞬态响应可能无法与累积型 OECT 直接比较。累积型 OECT 通常更适合实际应用，因为其能耗相对较低，尤其适用于体内生物电子学和神经形态计算。尽管如此，据我们所知，目前尚无研究系统探讨累积型 OECT [illegible]断

本文研究了累积模式有机电化学晶体管的非对称瞬态行为。通过将工况光学显微术与有机电化学晶体管表征相结合，我们发现，有机电化学晶体管开启分为两个可区分的阶段：(1) 掺杂前沿传播；(2) 垂直掺杂。相比之下，器件关断则是一个连续阶段。我们进一步确定了导致有机电化学晶体管快速关断的因素，包括共轭聚合物通常比其掺杂动力学更快的去掺杂动力学、沟道几何结构以及载流子浓度依赖的迁移率。结合这些观察结果，我们提出了一个描述累积模式有机电化学晶体管开关行为的经验模型，并对响应时间常数给出了物理解释。最后，我们表明离子传输是限制器件动力学的因素，并从材料和器件两个角度提出了设计更快累积模式有机电化学晶体管的指导建议。

不对称有机电化学晶体管响应时间

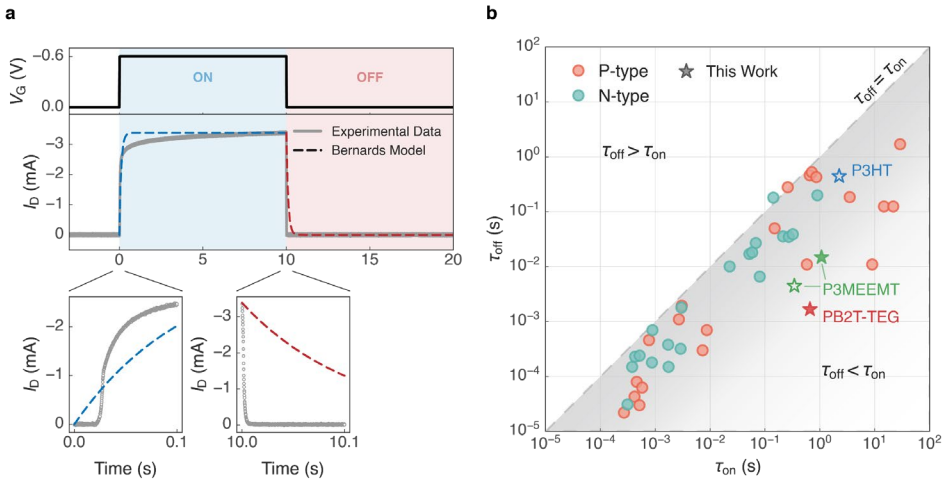

图 1 | 有机电化学晶体管响应时间。 **a**，典型累积型 OECT 的瞬态响应（实线）及其与 Bernards 模型的拟合结果（虚线）。**b**，文献报道的累积型 OECT 响应时间。每个数据点代表一种聚合物-电解质配对。详细的响应时间和参考文献列于**表 1**。本研究在仔细选择栅极电压并考虑阈值电压后测得的器件响应时间以星号表示，分别为 PB2T-TEG（0.1 M 氯化钾）、P3MEEMT（0.1 M 氯化钾）、P3MEEMT（0.1 M KTFSI）和 P3HT（0.1 M KTFSI）。

图 1a展示了累积型 OECT 的典型瞬态响应：栅极电势施加后，晶体管开启（更高的 $|I_D|$），撤去电势后则关断。我们首先尝试使用 Bernards 模型[28] 描述晶体管的开关行为（**补充说明 1**）。Bernarus 模型将方波 I_D 随时间的变化表示为单个指数函数，其中一个 RC 时间常数与离子传输到沟道聚合物中有关。[28] 我们发现，Bernards 模型在三个方面无法预测累积型 OECT 的瞬态响应：(1) 晶体管开启的初始过程表现为短暂延迟（**图 1a**左下）。而非瞬时开启，因此无法准确描述；(2) 晶体管开启无法用单个指数函数描述；(3) 无法描述晶体管开启与关断时间的差异（**图 1a**）。即使采用更侧重于解释前指数因子的改进模型，也无法
时间的差异。[32,33]

图 1b和**表 1**展示了本文及我们的文献调查中累积型 OECT 的开启和关断时间。我们考察了采用典型平面结构和水系电解质的已发表研究结果，这也是迄今最常见的 OECT 结构。**图 1b**显示，器件

关断比开启更快的现象确实普遍存在，尽管除少数关于 PEDOT:PSS 的报道外，这一现象鲜少被讨论。[35]

一种假设是，这种不对称性可能源于所选的切换电位。根据 Butler–Volmer模型，电化学反应速率受活化电位影响。[36–38]由于不同聚合物-电解质体系的阈值电压（V_T）各不相同，关断速度较快可能是因为V_{on}与V_T 之间的电压差小于V_{off} 与V_T之间的电压差，即$|V_{on} - V_T| < |V_{off} - V_T|$。为排除开关开启和关断栅极电势不匹配的影响，我们选取三种p型聚合物作为例子，在V_T 与切换电位之间的电压差固定的条件下，仔细测试了它们的有机电化学晶体管动力学。本研究考察的三种共轭聚合物为：poly[2,5-bis-(thiophenyl)-1,4-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-benzene] (PB2T-TEG)、poly(3-{[2-(2- methoxyethoxy)ethoxy]methyl}-thiophene-2,5-diyl) (P3MEEMT) 和聚(3-己基噻吩-2,5-二基) (P3HT)；两种水系电解质为氯化钾 (KCl) 和双（三氟甲磺酰）亚胺钾 (KTFSI)。聚合物的化学结构和器件性能见**补充材料 图 1**。考虑阈值电压后，我们仍观察到关断速度较快（**图 1b**，星号）。显然，较快的关断并非由切换电位不匹配造成，有机电化学晶体管切换时间的不对称性可能与其他因素有关，例如聚合物掺杂和去掺杂动力学，或器件几何结构。

有机电化学晶体管与光谱电化学的比较

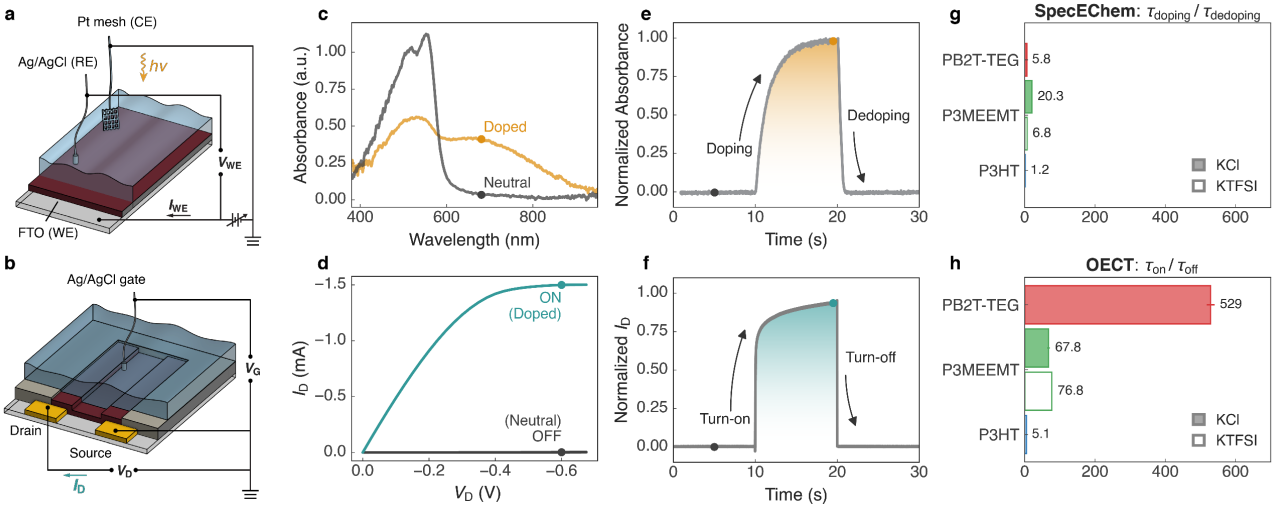

图 2 | 有机电化学晶体管与紫外-可见光谱电化学的比较。 **a**,**b**，光谱电化学（SpecEChem）（a）和有机电化学晶体管（b）实验装置示意图。**c**,**d**，两种稳态（中性/掺杂）的典型紫外-可见光谱（c）和有机电化学晶体管输出曲线（d）。**e**,**f**，光谱电化学在极化子峰吸收波长（680 nm）处（**e**）以及有机电化学晶体管在饱和区（**f**）的瞬态响应（$V_D = -0.6$ V）。**g**,**h**，光谱电化学中测得的 $\tau_{doping}/\tau_{dedoping}$（**g**）和有机电化学晶体管中测得的 τ_{on}/τ_{off}（**h**）：PB2T-TEG 和 P3MEEMT 使用 0.1 M 氯化钾（实心）；P3MEEMT 和 P3HT 使用 0.1 M KTFSI（空心）。光谱电化学的掺杂电压为 V_{doping} = OCP + 0.2 V，去掺杂电压为 $V_{dedoping}$ = OCP − 0.2 V。有机电化学晶体管的开启电压为 $V_{on} = V_T - 0.2$ V，关闭电压为 $V_{off} = V_T + 0.2$ V。光谱电化学的时间分辨率为 ≈ 10 ms，有机电化学晶体管的时间分辨率为 ≈ 10 μs。误差线表示多个循环的均值标准误。

由于I_D的大小与沟道共轭聚合物的电化学掺杂程度密切相关，有机电化学晶体管关断较快可能是聚合物电化学去掺杂较快所致。为验证这一假设，我们比较了光谱电化学（二端二极管）的掺杂和去掺杂动力学，以及有机电化学晶体管（三端晶体管）的开启和关断速度。**图 2a,b**展示了光谱电化学和有机电化学晶体管测量的几何结构。**图 2c**展示了稳态 UV-Vis 光谱，提供了有关共轭聚合物电子态的信息。发生电化学掺杂时，聚合物被氧化，同时形成极化子，导致π-π* 跃迁峰（≈ 525 nm）减弱，而极化子峰（≈ 680 nm）增强。**图 2d**展示了对应于开启状态（掺杂态）和关断状态（中性态）的晶体管输出曲线。除稳态研究外，时间分辨 UV-Vis 光谱还提供了极化子形成和消失的速率，我们用时间常数表示：τ_{doping} 和 $\tau_{dedoping}$。我们通过对极化子吸收峰随时间的变化进行指数拟合，获得这些时间常数（**图 2e**和**补充图 2** 及 **3**）。下文中，我们将有机电化学晶体管瞬态响应中的类似时间常数称为

OECT 的开关过程分别记为 τ_{on} 和 τ_{off}，以便将其与光谱电化学时间常数区分开来（**图 2f** 和 **补充图 2**及**3**）。鉴于上一节讨论的活化电位的影响，我们在相对于平衡电位（即开路电位（OCP））相同的电位差条件下，仔细测量了工作状态下的 UV-Vis 光谱。V_T 和 OCP 的数值列于**补充表 1**。

图 2g,h分别总结了四种聚合物-电解质配对的 $\tau_{doping}/\tau_{dedoping}$（光谱电化学）和 τ_{on}/τ_{off}（有机电化学晶体管）比值。我们发现，无论是在光谱电化学还是有机电化学晶体管中，涉及聚合物掺杂的过程都比与聚合物去掺杂相关的过程更慢。然而，在所有聚合物和电解质中，与光谱电化学相比，有机电化学晶体管中这两种过程的切换速度差异要大得多。**补充表 2**列出了汇总的响应时间。有趣的是，我们发现，有机电化学晶体管开启的时间尺度与光谱电化学掺杂的时间尺度相当，而有机电化学晶体管关断则比光谱电化学去掺杂快得多（约快 10–100 倍）。这些结果表明，有机电化学晶体管关断更快，并非仅仅因为聚合物去掺杂更快。接下来，我们将探讨可能的原因。

工况显微镜表征

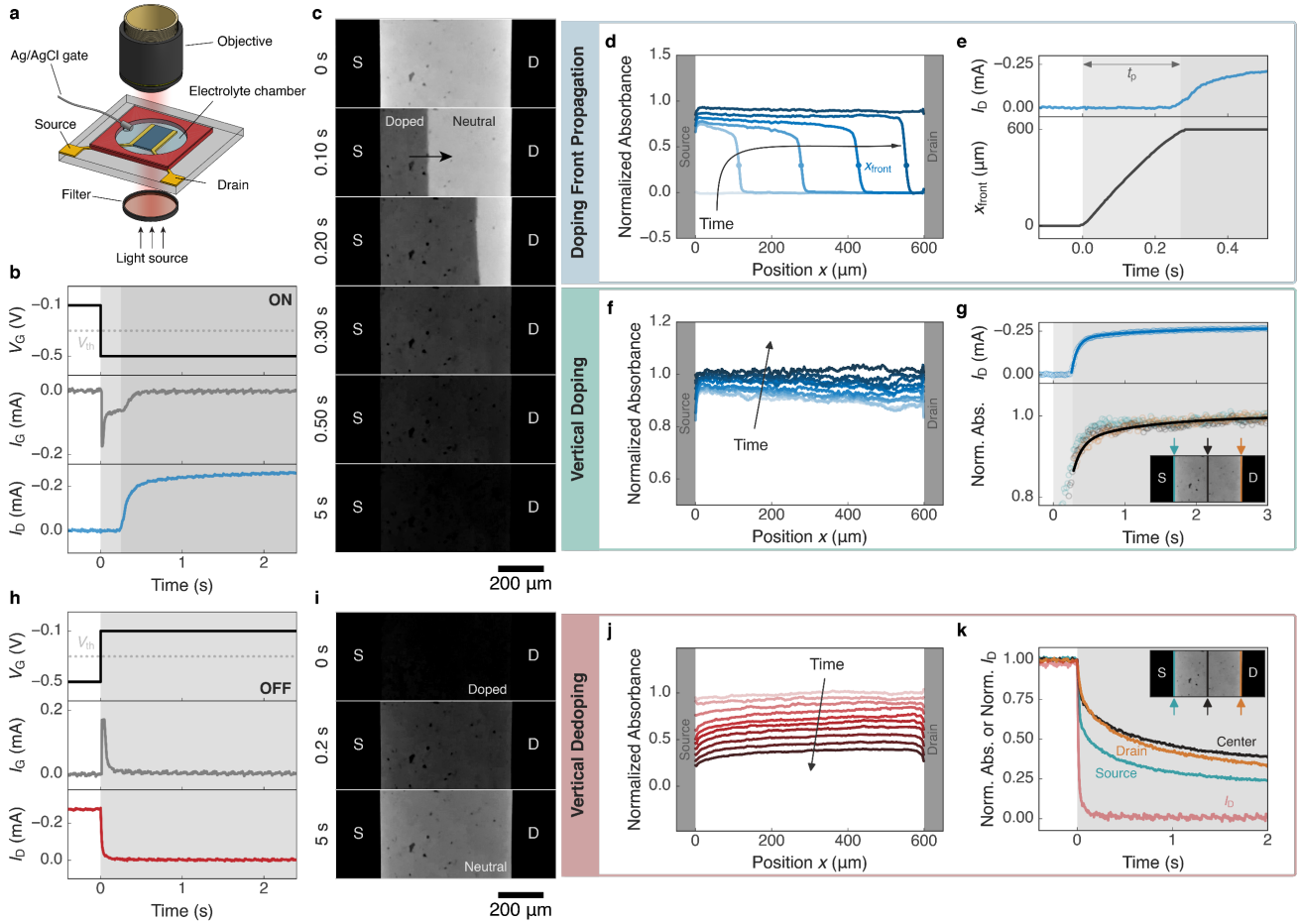

图 3 | 与有机电化学晶体管开关过程联用的工况光学显微镜。 **a**，工况光学显微镜装置示意图。**b**，开启过程中的电势和电流响应。**c**，开启过程中显微镜视频的截图，附有时间戳标签。像素颜色越深，表示极化子浓度越高。**d**，掺杂前沿传播阶段（开启过程的阶段 1）中，随时间变化的沿沟道归一化极化子吸收。**e**，掺杂 前沿传播阶段中I_D 和移动前沿位置随时间的变化对比。**f**，垂直掺杂阶段（开启过程的阶段 2）中，随时间变化的沿沟道归一化极化子吸收。**g**，垂直掺杂阶段中，选定位置处I_D 和归一化极化子吸收随时间的变化对比。实线表示拟合结果。插图显示了沟道上的选定位置。**h**，关断过程中的电势和电流响应。**i**，关断过程中显微镜视频的截图，附有时间戳标签。**j**，关断（即垂直去掺杂）过程中，随时间变化的沿沟道归一化极化子吸收。**k**，三个选定位置处归一化I_D和归一化极化子吸收随时间的变化对比。插图显示了沟道上的选定位置（标记为源极、中心和漏极）。实验使用了 650 nm 长通滤光片，并根据红色通道的强度计算极化子吸光度。此处使用的聚合物为 PB2T-TEG，电解质为 0.1 M 氯化钾。晶体管沟道长度为 600 μm，薄膜厚度为 ≈120 nm。漏极电势固定为 -0.6 V。

为进一步了解累积模式有机电化学晶体管器件关断更快的原因，我们通过结合 650 nm 长通滤光片的原位 光学显微镜，探测沟道共轭聚合物的电化学掺杂水平，以选择性监测极化子形成（**图 3a**）。**图 3b**展示了晶体管开启期间I_D 和I_G 的瞬态响应。我们观察到I_G 对V_{on}立即作出响应，呈现典型的尖峰后衰减行为，这表明离子从电解质注入沟道聚合物。相比之下，在施加V_{on} 后，I_D 起初仍相对较低；据我们所知，这种现象尚未

此前已有讨论。**图 3c**展示了开启过程中的显微镜视频截图。颜色较深的像素表示极化子吸收更强，因此电化学掺杂程度更高。我们发现，有机电化学晶体管器件的开启分为两个阶段：（1）掺杂前沿传播阶段；（2）垂直掺杂阶段。下文将详细讨论这两个阶段。

在掺杂前沿传播阶段，我们发现，尽管沟道聚合物已经发生了显著掺杂，但只有当掺杂前沿位置（x_{front}）到达漏极后，I_D 才开始增长（**图 3d、e**和**补充视频 1**）。因此，我们引入掺杂前沿传播时间 t_p，将其定义为掺杂前沿从源极传播至漏极、横跨整个沟道所需的时间；对于此器件，该值为 ≈ 270 ms（L = 600 μm）。我们将x_{front} 定义为吸光度一阶导数峰值的位置。**图 3e**显示，x_{front} 与时间之间近似呈线性关系，表明前沿以恒定速度移动；本例中的速度为 ≈ 2.2 μm/ms。我们观察到掺杂前沿从源极向漏极传播，这表明器件开启期间，电子载流子的注入主要来自源电极。考虑到 p 型有机电化学晶体管通常在负V_G 和 V_D下工作，这一结果合乎情理：从沟道共轭聚合物中移除电子（或注入空穴，即聚合物氧化）自然更有利于接地的源极，而非施加负偏压的漏极。此外，我们指出，若使用 Keithley 2400 等标准源表进行表征（分辨率为 ≈ 250 ms，讨论见补充信息），这一掺杂前沿传播阶段（施加V_{on} 后I_D 仍相对较低）通常会被忽略。

在垂直掺杂阶段，我们观察到沟道中心以及靠近两侧电极处的聚合物掺杂速度相近（**图 3f,g**）。我们发现I_D 的增加速度（τ_{OECT} ≈ 290 ms）与聚合物掺杂速度（τ_{SpecE} ≈ 200 ms）处于同一数量级，这表明I_D 的增加主要由沿沟道掺杂水平（或载流子密度）的提升所主导，而下方的聚合物则作为导电性不断增强的平面电极。**图 3**展示了 PB2T-TEG 的数据；这种聚合物在掺杂时会发生明显的结构相变。[39] 虽然离子诱导的相变

在 PB2T-TEG 中产生了易于分辨的掺杂前沿，便于进行动力学分析，但我们发现，无论循环次数（**补充视频 2**）、活性层材料（**补充视频 3**）还是沟道长度（补充图 4</style）如何变化，掺杂前沿传播后接续垂直掺杂的两阶段行为，都是累积型 OECT 的普遍特征。

对于有机电化学晶体管关断，或垂直去掺杂阶段，我们观察到I_D 和I_G 对V_{off} （**图 3h**和**补充视频 4**）均有即时响应。与开启过程相比，我们未观察到任何前沿传播现象。**图 3i、j**展示了沿沟道发生的聚合物去掺杂过程。虽然我们没有看到清晰的去掺杂前沿，但对显微图像进行定量分析表明，源电极附近的聚合物确实比沟道其他位置去掺杂得更快（**图 3k**）。这一发现部分解释了有机电化学晶体管关断更快的原因。电极附近一薄层区域的去掺杂会使导电沟道断开：如果将晶体管沟道视为一串串联电阻，那么只要其中一个电阻（源电极附近的聚合物）的电阻增大，总电阻就会增大，从而导致I_D降低。不过，这一解释并不完整，因为I_D 的关断速度仍远快于源电极附近聚合物的去掺杂速度。由此可见，即使晶体管已经处于关断状态，沟道聚合物的去掺杂仍未完全完成，这一点可从极化子带中的吸光度看出（**图 3k**）。这一现象表明，缩短关断间隔（合理[illegible]杂状态（**补充注释 2**）。我们推测，这一特性可能特别有助于设计基于有机电化学晶体管的脉冲[illegible]，并模拟神经元动态滤波功能。[illegible]接下来，我们考察载流子密度依赖的迁移率是否能够解释关断时间进一步加快的原因。

载流子浓度依赖的迁移率

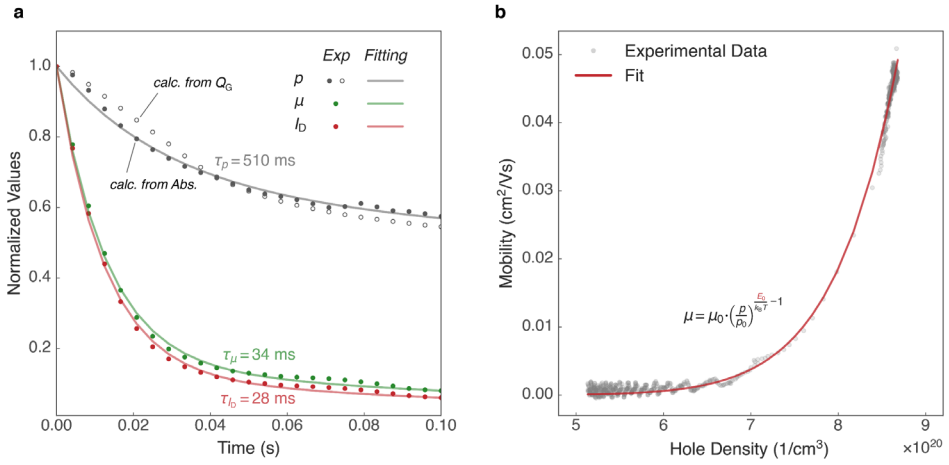

图 4 | 有机电化学晶体管迁移率和载流子密度。**a**，PB2T-TEG 晶体管关断期间I_D、载流子密度和平均载流子迁移率的瞬态响应。实线表示使用双指数方程进行的拟合。**b**，使用公式 (1) 计算的载流子迁移率随载流子密度的变化。实线表示使用公式 (2) 进行的拟合。经典密度依赖型迁移率公式与基于测得电流和载流子密度的实验数据拟合良好，这表明载流子密度依赖型迁移率对于解释有机电化学晶体管的快速关断至关重要。

图 4a展示了晶体管关断期间I_D、载流子密度和平均载流子迁移率的瞬态响应。在垂直去掺杂阶段，我们分别利用栅极电流对时间的积分以及沿沟道的平均极化子吸光度计算载流子密度，两种结果高度吻合（**补充图 5**）。随后，我们通过以下公式估算了关断期间沟道中的平均空穴迁移率：

$$\mu = \left(\frac{L}{W \cdot d \cdot e \cdot V_D}\right) \cdot \frac{I_D}{p} \qquad (1)$$

假设沿沟道方向的电场为线性，其中μ 为平均载流子迁移率，p 为空穴密度，e 为电子电荷，V_D 为漏极电压。L、W 和 d 分别表示沟道长度、宽度和厚度。我们发现 I_D 的关断速率与载流子迁移率表现出相当，由于共轭聚合物中载流子密度与迁移率之间存在非线性关系，前者约比载流子。这一结果与我们此前的观察一致：通过光谱电化学测得的聚合物去掺杂速率相比，有机电化学晶体管关断速度约快一个数量级（**补充表 2**）。

图 4b展示了为解释我们的数据而计算得到的载流子迁移率与提取出的载流子密度之间的关系。我们发现，载流子迁移率确实取决于载流子密度，尤其是在高载流子密度区域。此前，Friedlein 等人已证明，若考虑载流子浓度依赖的迁移率，则可以很好地表征有机电化学晶体管的稳态性能，迁移率与密度之间的关系为：

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{E_0}{k_B T}-1} \quad (2)$$

其中，μ_0 是迁移率前因子，p_0 是零场空穴浓度。E_0 描述态密度尾部的能量宽度，k_B 是玻尔兹曼常数，T 是温度。[42] 该方程反映了能量无序导致共轭聚合物材料中态密度（DOS）的填充。[43] 我们发现，这一关系也能很好地拟合我们的载流子迁移率和密度数据。**补充说明 3**详细介绍了方程 2 的拟合过程和讨论。我们得出结论，载流子浓度依赖的迁移率解释了为什么有机电化学晶体管关断甚至比源电极附近聚合物的去掺杂更快：在器件关断的初始阶段，不仅载流子密度显著降低，载流子迁移率也显著降低，而载流子迁移率和载流子密度都会影响 I_D。

优化有机电化学晶体管的速度

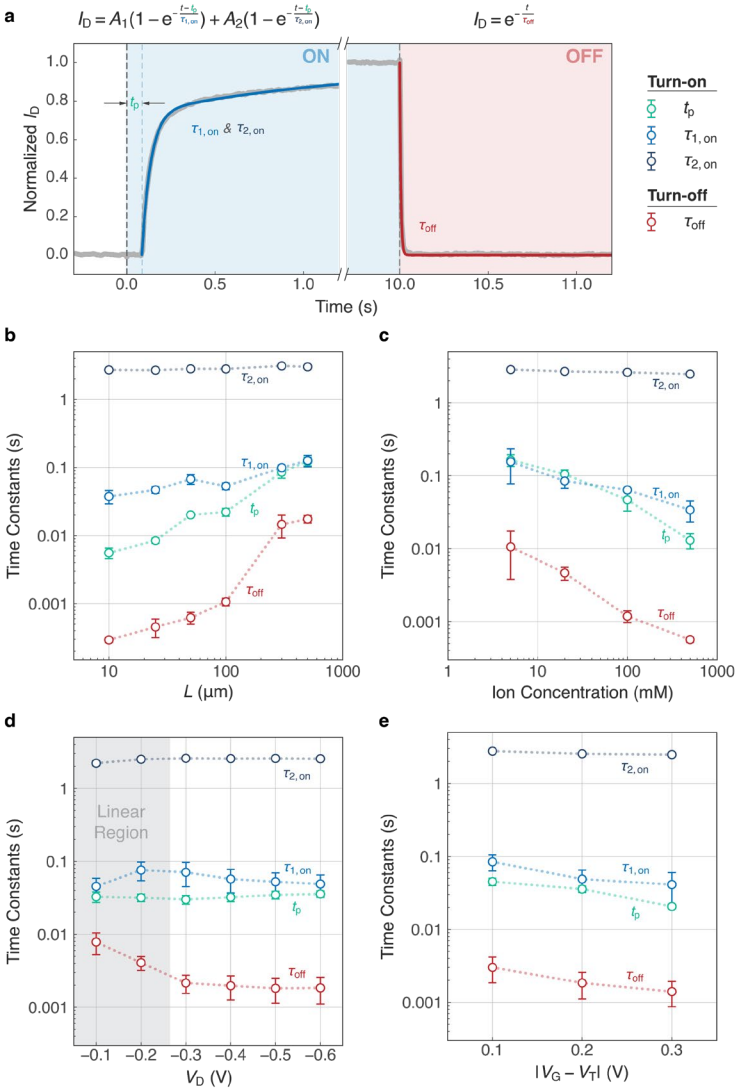

图 5 | 有机电化学晶体管响应时间对操作变量的依赖关系。 **a**，典型积累模式 PB2T- TEG 有机电化学晶体管的瞬态响应及拟合方程。**b**，时间常数与沟道长度的关系。**c**，时间常数与离子浓度的关系。**d**，时间常数与V_D的关系。**e**，时间常数与$|V_G - V_T|$的关系。所有情况下，晶体管沟道宽度为 2.5 或 5 mm，厚度为≈50 nm。除非另有说明，电解质为 0.1 M 氯化钾，晶体管沟道长度为100 μm。除非另有说明，V_D 为−0.6 V，$|V_G - V_T|$ 为 0.2 V。误差线表示至少 3 个不同器件的均值标准误。虚线为视觉引导线。

根据工况显微镜揭示的瞬态行为，我们将两阶段开启表示为

with 一个包含初始前沿传播时间（t_P）的经验双指数方程：

$$\left|I_{D,\,Norm}(t)\right| = A_1 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_p}{\tau_{1,on}}}\right) + A_2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_p}{\tau_{2,on}}}\right);\ A_1 + A_2 = 1 \qquad (3)$$

其中，$\tau_{1,\ 开启}$ 和 $\tau_{2,\ 开启}$是与垂直掺杂阶段相关的时间常数。A_1 和 A_2 是两个常数，其值为 A_1，通常为 ≈ 0.7（**图 5a**）。对于单阶段晶体管关断，我们将 I_D 描述为：

$$\left|I_{\mathrm{D,\ Norm}}(t)\right| = e^{-\frac{t}{\tau_{\mathrm{off}}}} \quad (4)$$

其中，τ_{off} 是表示垂直去掺杂的时间常数（**图 5a**）。

为了解式 3 中各因素如何依赖实验条件，我们接下来研究了包括电势和器件几何结构在内的操作变量如何影响有机电化学晶体管的开关行为（**图 5b–e**和**补充图 6–12**）。在掺杂前沿传播阶段，我们发现，沟道长度越短，t_p 越小，这符合预期，因为掺杂前沿以相对恒定的速度传播。令人惊讶的是，我们发现t_p 相对不受漏极电势影响。这一结果表明，限制掺杂前沿传播速度的是离子从电解质传输到聚合物沟道，而非电子从源电极传输。事实上，我们发现，栅极电势越高，t_p 越快，因为栅极电势增大可加快离子移动。我们还证明，离子浓度越高、沟道有源层越薄以及阴离子体积越大，t_p 越小；这些因素都与离子从电解质传输到聚合物沟道所需时间更短有关。[44,45]

在垂直掺杂和垂直去掺杂阶段，我们发现，与t_P相比，$\tau_{1,\ on}$和 τ_{off}呈现出相似的趋势，即当电解质向聚合物层传输离子的时间缩短时（栅极电势更高、离子浓度增加、聚合物层更薄且阴离子体积更大[44,45]），$\tau_{1,\ on}$和τ_{off}会减小。我们推测，沟道长度较短时，较小的$\tau_{1,\ on}$和τ_{off} 类似于电容器的充放电过程：电容较小（沟道长度较短）会使充放电速度更快。相比之下，较慢的$\tau_{2,\ on}$（其量级为 ≈ 2-3 s）受各种操作变量的影响较小。我们认为，$\tau_{2,\ on}$与聚合物结构弛豫或离子/电子电荷重组有关，正如 Wu 等人近期所指出的那样。[46] 此外，我们注意到，当$|V_G - V_T| > |V_D|$时，或者器件在线性区（**图 5d**和**补充图1**中的阴影区域）工作时，

开启和关断响应时间之间的差异会变小。这一结果是合理的，因为随着漏极电势降低，晶体管的行为类似于类二极管光谱电化学器件。

最后，我们通过在现有模型中引入时变沟道电阻，构建了一个能够准确反映累积型 OECT 瞬态不对称性的 SPICE 电路模型。[33,47]详细的 SPICE仿真方法和结果见**补充说明4**。总而言之，从器件视角来看，较短的沟道长度、较薄的聚合物层以及较高的栅极电势（而非漏极电势）有助于实现更快速的器件切换。从材料视角来看，可以提高离子浓度、选择体积较大的反阴离子，或设计具有高离子传导能力或刚性主链的聚合物。[48,49]

结论

我们展示了三种不同的共轭聚合物在用于制备积累模式有机电化学晶体管时，其关断速度明显快于开启速度。尽管文献中普遍存在这一现象，但很少有人对此进行讨论，而且这一现象与许多常见的有机电化学晶体管模型不一致。通过工况光学显微术，我们证明器件开启分为两个在时间和空间上截然不同的阶段：首先，掺杂前沿从源极向漏极传播；随后，部分掺杂的沟道继续更均匀地进行掺杂。相比之下，关断在单一步骤中完成，整个沟道的动力学变化较小，且最快的去掺杂发生在源极附近。我们确定了促成更快速的器件关断的若干因素，包括沟道几何结构、掺杂与去掺杂动力学的差异，以及载流子浓度依赖的迁移率这一物理现象。在这一极限情况下，由于初始掺杂前沿传播这一步骤，缩短沟道长度对于缩短开启时间可能非常重要；然而，这可能会牺牲有机电化学晶体管的跨导。其次，掺杂过程通常比去掺杂过程更慢，我们推测这可能是因为掺杂过程伴随着聚合物的重排。尽管如此，掺杂前沿传播以及掺杂和去掺杂速率的不对称性，仍不足以解释有机电化学晶体管开启时间与关断时间之间的巨大差异。我们提出的、用于解释快速关断的最后一个关键因素是依赖于载流子密度的迁移率。值得注意的是，我们基于这一假设提取出的迁移率函数形式，与共轭聚合物中载流子迁移率随电荷密度变化关系的报道高度一致。最后，我们证明离子传输限制了器件速度，因为它同时控制着掺杂和去掺杂动力学。这些观察结果为从材料和器件视角设计更快速的积累模式有机电化学晶体管提供了指导。我们认为，这种独特的瞬态不对称性使积累模式有机电化学晶体管成为一种可调谐的“慢学习、快遗忘”单元，有望应用于传统电路设计工具箱或神经形态计算领域。我们预计，这些结果将有助于针对特定应用选择反离子化学和晶体管几何结构，并为完整的漂移-

用于模拟积累型和耗尽型有机电化学晶体管器件行为的扩散模型，并提高简化等效电路模型的准确性。

方法

聚合物薄膜的制备与表征

PB2T-TEG[39,50]（原论文中关于分子量的详细讨论[50]）和 P3MEEMT[45]（M_n = 24 kg/mol，$Đ$ = 1.67）聚合物的合成已在我们先前的工作中介绍。P3HT购自Ossila（M109，M_w =36.6 kg/mol）。将PB2T-TEG聚合物溶于氯仿，浓度为2至4.5 mg/mL。将P3MEEMT和P3HT聚合物溶于氯苯，浓度为20 mg/mL。所有聚合物溶液在旋涂前均于50 °C下搅拌过夜。基底依次在丙酮和异丙醇中各超声清洗15 min。随后，在旋涂前对基底表面进行氧等离子体处理3 min。旋涂转速为600–2500 rpm，以控制薄膜厚度在20 nm至120 nm之间。旋涂后，PB2T-TEG聚合物薄膜在N_2 气氛下于150 °C退火10分钟。

有机电化学晶体管器件的制备与表征

有机电化学晶体管器件由光刻图案化的玻璃基底上的金电极组成（见下文的光刻工艺），晶体管宽度为 2.5 mm、5 mm 或 6 mm，长度范围为 10 μm 至 600 μm。将聚合物旋涂在有机电化学晶体管基底上，并在显微镜或放大镜下用棉签（蘸取少量丙酮溶液）小心去除电极接合区域以外的聚合物，尽可能减少对瞬态响应的影响。将密封良好的杂交腔室（GRACE BIO LABS）贴附于基底上，以限制电解质的范围。栅极采用 Ag/AgCl 颗粒。本研究中，栅极与沟道之间的距离固定为约 4 mm。使用两台由自编 Python 代码控制的 Keithley 2400 源测量单元测量转移曲线。瞬态测量使用 NI PXIe-5451、NI PXIe-6366 和 NI PXIe-8381 进行，这些设备由自编 LabVIEW 代码控制，时间分辨率为 ≈ 10 μs。

详细光刻工艺如下：使用 Rite Track 自动涂布机

（SVG-90S）将负性光刻胶 NR9-3000PY（Futurrex, Inc.）涂覆于清洁后的玻璃晶圆上，晶圆直径为 100 mm（University Wafer, Inc.）；随后进行紫外光曝光（AB M-SemiAuto-Aligner）和光刻胶显影（SVG-90S）。采用蒸发法沉积金属（10 nm 铬和 100 nm 金）（CHA Solution 电子束蒸发镀膜机）。将晶圆浸泡在丙酮溶液中过夜，以剥离光刻胶。随后使用 Disco 晶圆切割机（Disco, America）对晶圆进行切割。

与有机电化学晶体管表征联用的原位显微镜

将一部 iPhone 11 Pro（1080 P，240 fps）安装在 Leica CME 显微镜上，搭配 15× 目镜、10× 物镜（NA = 0.25）和 650 nm 长通滤光片（FEL0650，THORLABS）进行视频录制。使用自定义 Python 代码和 OpenCV 库分析视频。拍摄暗场图像和参考图像，用于暗场和空白场校正以及吸光度计算。为优化视频对比度，通过将 1 mg/mL 氯苯溶液滴涂成膜，制备了更厚的 PB2T-TEG 薄膜，以减缓蒸发速率。

光谱电化学表征

紫外-可见（UV-Vis）吸收光谱采用 AVANTES 光谱仪（AvaSpec-2048L）与 AVANTES 光源（Avalight-HAL-S）联用进行测量。掺杂和去掺杂 UV-Vis 光谱采用连续模式（使用 AvaSoft 软件）采集，时间分辨率为每个光谱 ≈10ms。电位偏压通过 Metrohm Autolab PGSTAT204（使用 NOVA 软件 2.1 版）进行控制。聚合物涂覆在氟掺杂氧化锡涂层玻璃（FTO, Sigma-Aldrich，7 Ω/平方英尺）上，并用作工作电极。Ag/AgCl 电极和 Pt 网分别用作参考电极和对电极。三支电极均浸入装有≈2.5 mL 0.1 M 氯化钾$_{(aq)}$ 或 0.1 M KTFSI$_{(aq)}$的比色皿中。

数据可用性

支持本研究发现的数据可根据要求向通讯作者索取。

致谢

本文主要基于美国国家科学基金会资助的研究（DMR-2003456）。K.Y.、Z.S. 和 C.-Z.L. 感谢国家自然科学基金委员会（22125901）资助 PB2T-TEG聚合物的合成。J.W.O. 和 C.K.L. 对 P3MEEMT聚合物合成的贡献，部分基于美国国家科学基金会 DMREF-1922259 项目资助的工作。本研究的部分工作（晶体管制造）在华盛顿纳米制造设施/分子分析设施完成。该设施是华盛顿大学的国家纳米技术协调基础设施（NNCI）站点，并获得美国国家科学基金会通过 NNCI-1542101 和 NNCI-2025489 项目提供的部分资助。

作者贡献

J.G. 和 S.E.C. 对本研究的贡献相同。J.G.、S.E.C. 和 D.S.G. 共同构思了该项目、设计了实验并讨论了结果。J.G. 和 S.E.C. 完成了实验并分析了数据。S.E.C. 撰写了初稿，J.G. 制作了图表。R.G. 进行了 SPICE电路建模。C.G.B 设计了初步的显微镜实验。K.Y.、Z.S. 和 C.-Z.L. 提供了 PB2T-TEG聚合物。J.W.O. 和 C.K.L. 提供了 P3MEEMT聚合物。J.G.、S.E.C.、R.G. 和 D.S.G. 在所有作者的意见基础上修订了稿件。

利益冲突

作者声明不存在竞争性利益。

补充信息

补充信息

Th在线版本包含可从以下网址获取的补充材料：https://doi.org/xxxxxxx

表 1. 文献中累积型 OECT 的响应时间。

聚合物	Type	离子浓度 (mM)	离子类型	τ_{on} (ms)	τ_{off} (ms)	参考文献	Note
gDPP-g2T	p	PBS缓冲液	PBS缓冲液	0.269	0.022	[5]	互补型有机电化学晶体管
p(g2T-TT)	p	100	NaCl	0.42	0.043	[51]	
P(gTDPPT)	p	100	NaCl	0.46	0.08	[52]	
P(bgDPP-MeOT2)	p	100	NaCl	0.516	0.03	[53]	
P(lgDPP-MeOT2)	p	100	NaCl	0.578	0.063	[53]	
gPyDPP-MeOT2	p	100	NaCl	0.77	0.46	[54]	
PBBTL	p	100	NaCl	2.7	1.1	[55]	
PBBTL/BBL共混物	p	100	NaCl	3.05	1.95	[55]	
TDPP-gTVT	p	100	NaCl	7.3	0.3	[56]	
TDPP-gTBTT	p	100	NaCl	8.7	0.7	[56]	
PProDOT-DPP	p	100	LiCl	150	50	[57]	
PProDOT-DPP	p	100	$LiPF_6$	260	280	[57]	
P3APPT	p	100	KPF_6	580	11	[44]	估算
PIBET-AO	p	50	氯化钾 + $CaCl_2$	654	463	[58]	
PIBET-O	p	50	氯化钾 + $CaCl_2$	714	526	[58]	
PIBET-BO	p	50	氯化钾 + $CaCl_2$	862	429	[58]	
PIBT-BO	p	50	氯化钾 + $CaCl_2$	3500	185	[58]	
P3APPT	p	100	KCl	9000	11	[44]	估算
DPP-DTT (8:2)	p	100	KPF_6	14705	125	[59]	400 μm，估算
DPP-DTT (1:0)	p	100	KPF_6	21739	125	[59]	400 μm，估算
PIBET-A	p	50	氯化钾 + $CaCl_2$	29000	1700	[58]	
聚合物	Type	离子浓度 (mM)	离子类型	τ_{on} (ms)	τ_{off} (ms)	参考文献	Note
Homo-gDPP	n	PBS缓冲液	PBS缓冲液	0.313	0.031	[5]	互补型有机电化学晶体管
BBL_{152}	n	100	NaCl	0.38	0.15	[60]	
BBL_{98}	n	100	NaCl	0.43	0.23	[60]	
BBL_{60}	n	100	NaCl	0.52	0.24	[60]	
gNDI-T	n	100	KCl	0.87	0.18	[61]	按面积归一化
BBL_{15}	n	100	NaCl	0.89	0.7	[60]	
PBBTL/BBL共混物	n	100	NaCl	1.72	0.38	[55]	
P(gTDPP2FT)	n	100	NaCl	1.75	0.15	[52]	
gNDI-V	n	100	KCl	2.9	0.32	[61]	按面积归一化
P(gPzDPP-CT2)	n	100	NaCl	3	1.8	[62]	
P(gPzDPP-2T)	n	100	NaCl	22.7	10.1	[62]	
f-BTI2g-TVTCN	n	100	NaCl	52	17	[63]	
gAIID-2FT	n	100	NaCl	58.5	18.2	[64]	
f-BTI2g-TVT	n	100	NaCl	68	27	[63]	
BBL_H	n	100	KCl	80.3	6.6	[48]	
BBL_L	n	100	KCl	142	181	[48]	
gAIID-T	n	100	NaCl	213.3	35.6	[64]	

f-BTI2TEG-FT	n	100	NaCl	272	35	[65]	
f-BTI2TEG-T	n	100	NaCl	322	39	[65]	
BBL	n	100	NaCl	900	200	[66]	估算

参考文献

1. Guo, K. 等 通过纳米抗体功能化的有机电化学晶体管快速检测新冠肺炎和中东呼吸综合征抗原。《自然·生物医学工程》*2021*年 *57* **5**，666–677（2021年）。 2. Bischak, C. G.、Flagg, L. Q. & Ginger, D. S. 离子交换凝胶使疏水性聚合物能够在水溶液中进行有机电化学晶体管操作。《先进材料》 **32**，2002610（2020年）。 3. Pappa, A. M. 等 与手指驱动微流控技术集成的有机晶体管阵列用于多分析物唾液检测。《先进医疗材料》 **5**，2295–2302（2016年）。 4. Strakosas, X. 、 Bongo, M. & Owens, R. M. 用于生物学应用的有机电化学晶体管。《应用聚合物科学杂志》 **132**，41735（2015年）。 5. Huang, W. 等 用于互补电路的垂直有机电化学晶体管。《自然》**613**，496–502（2023年）。 6. Andersson Ersman, P. 等 基于有机电化学晶体管的全印刷大规模集成电路。《自然·通讯》 **10**，1–9（2019年）。 7. Harikesh, P. C. 等 混合离子-电子导电聚合物中的离子可调反双极性实现了仿生有机电化学神经元。《自然·材料》 **22**，242–248（2023年）。 8. Sarkar, T. 等 用于原位神经形态传感和生物界面的有机人工脉冲神经元。《自然·电子学》 **5**，774–783（2022年）。 9. Fuller, E. J. 等 离子浮栅存储器阵列的并行编程用于可扩展的神经形态计算。《科学》**364**，570–574（2019年）。 10. Chen, S. E.、Giridharagopal, R. & Ginger, D. S. 人工神经元传输化学信号。《自然·材料》 **22**，416–418（2023年）。

11. Khodagholy, D. 等 高跨导有机电化学晶体管。《自然·通讯》《自然·通讯》 **4**, 2133（2013年）。12. Lin, P., Yan, F. & Chan, H. L. W. 有机电化学晶体管的离子敏感特性。《应用材料与界面》《应用材料与界面》 **2**, 1637–1641（2010年）。13. Ghittorelli, M. 等 电流驱动有机电化学晶体管在低电压下实现高灵敏度离子检测。《自然·通讯》《自然·通讯》 **9**, 1441（2018年）。14. Gualandi, I. 等 使用全 PEDOT:PSS 有机电化学晶体管选择性检测多巴胺。《科学报告》《科学报告》 **6**, 35419（2016年）。15. Xie, K. 等 用于实时绘制体内诱发神经递质释放图谱的有机电化学晶体管阵列。《eLife》《*eLife*》 **9**, 1–19（2020年）。16. Khodagholy, D. 等 使用有机晶体管体内记录脑活动。《自然·通讯》《自然·通讯》**4**,（2013年）。17. Go, G.-T., Lee, Y., Seo, D.-G. & Lee, T.-W. 有机神经电子学：从神经接口到神经假体。《先进材料》《先进材料》 **34**, 2201864（2022年）。18. Tang, X., Shen, H., Zhao, S., Li, N. & Liu, J. 柔性脑机接口。《自然·电子学》《自然·电子学》 **6**, 109–118（2023年）。19. Berggren, M., Głowacki, E. D., Simon, D. T., Stavrinidou, E. & Tybrandt. 用于神经调控的体内有机生物电子学。《化学评论》《化学评论》 **122**, 4826–4846（2022年）。20. Van De Burgt, Y., Melianas, A., Keene, S. T., Malliaras, G. & Salleo, A. 用于神经形态计算的有机电子学。《自然·电子学》《自然·电子学》 **1**, 386–397（2018年）。21. Gumyusenge, A., Melianas, A., Keene, S. T. & Salleo, A. 有机神经形态器件的材料策略。《材料研究年度评论》《材料研究年度评论》 **51**, 1–25（2021年）。

22. Rivnay, J. 等 有机电化学晶体管。《自然·材料评论》 **3**, 17086（2018年）。23. Paulsen, B. D., Tybrandt, K., Stavrinidou, E. & Rivnay, J. 有机混合离子-电子导体。《自然·材料》 **19**, 13–26（2020年）。24. He, Y., Kukhta, N. A., Marks, A. & Luscombe, C. K. 侧链工程对用于生物电子应用的有机电化学晶体管中共轭聚合物的影响。《材料化学学报 *C*》 **10**, 2314–2332（2022年）。

25. Kukhta, N. A., Marks, A. & Luscombe, C. K. 通过分子设计策略改善用于有机电化学晶体管的有机混合离子-电子导体中的电荷注入和离子传导。《化学评论》 **122**, 4325–4355（2022年）。

26. Zeglio, E. & Inganäs, O. 有机电化学晶体管的活性材料。《先进材料》**30**, 1800941 (2018年)。

27. Flagg, L. Q. 等 高性能有机电化学晶体管聚合物中可通过阳离子排出实现 P 型电化学掺杂。*ACS Mater. Lett.* **2**, 254–260 (2020年)。

28. Bernards, D. A. & Malliaras, G. G. 有机电化学晶体管的稳态与瞬态行为。*Adv. Funct. Mater.* **17**, 3538–3544 (2007)。

29. Ohayon, D., Druet, V. & Inal, S. 有机电化学晶体管及沟道材料表征指南。*Chem. Soc. Rev.* 1001–1023 (2023年)。

30. Inal, S., Malliaras, G. G. & Rivnay, J. 有机混合导体晶体管性能基准比较。《自然·通讯》 **8**, 1767 (2017)。

31. Li, P. 和 Lei, T. 高性能有机电化学晶体管的分子设计策略。*J. Polym. Sci.* **60**, 377–392（2022年）。

32. Gentile, F. 等 有机电化学晶体管动态状态下时变电流的理论模型。*Org. Electron.* **35**, 59–64（2016年）。

33. Faria, G. C., Duong, D. T. & Salleo, A. 有机电化学晶体管的瞬态响应。有机器件 **45**, 215–221 (2017).

34. Paudel, P. R. 等 有机电化学晶体管的瞬态响应。先进理论与模拟 2100563（2022年）。

35. Ersman, P. A. 等人 基于垂直有机电化学晶体管的丝网印刷数字电路。柔性印刷电子学 **2**，045008 （ 2017 ）。

36. Butler, J. A. V. 非均相平衡研究。第二部分——能斯特电动势理论的动力学解释。*Trans. Faraday Soc.* **19**, 729–733 (1924)。

37. Butler, J. A. V. 非均相平衡研究。第三部分：惰性电极上可逆氧化电位的动力学理论。法拉第学会会刊 **19**，734–739（1924）。

38. Erdey-Grúz, T. & Volmer, M. 关于氢超电势理论。物理化学杂志 **150A**, 203–213 (1930)。

39. Bischak, C. G. 等 通过电化学驱动离子注入共轭聚合物实现可逆结构相变。美国化学会志 **142**, 7434−7442 (2020年)。

40. Yamamoto, S. & Malliaras, G. G. 通过混合混合导体与离子导体来控制有机电化学晶体管的神经形态行为。*ACS* 应用电子材料**2**, 2224−2228 (2020年)。

41. Gkoupidenis, P., Schaefer, N., Garlan, B. & Malliaras, G. G. PEDOT:PSS 有机电化学晶体管中的神经形态功能。《先进材料》 **27**, 7176–7180（2015）。42. Friedlein, J. T., Shaheen, S. E., Malliaras, G. G. & McLeod, R. R. 光学测量

揭示有机电化学晶体管中空穴迁移率的不均匀性。*Adv. Electron.Mater.* **1**, 1500189（2015）。

43. Tanase, C., Meijer, E. J., Blom, P. W. M. & De Leeuw, D. M. 聚合物场效应晶体管和发光二极管中空穴传输的统一。《物理评论快报》 **9**, 216601 (2003)。

44. Chen, S. E. 等 侧链结构变化对有机电化学晶体管性能的影响：一系列寡聚乙二醇取代聚噻吩†。《材料化学*A*》 **10**, 10738–10749 (2022年)。

45. Flagg, L. Q. 等 聚合物结晶度控制乙二醇侧链聚合物有机电化学晶体管中的吸水性。《美国化学会志》 **141**, 4345–4354 (2019)。

46. Wu, R., Paulsen, B. D., Ma, Q. & Rivnay, J. 有机混合离子–电子导体中的质量与电荷传输动力学。《化学材料》 **34**, 9699–9710 (2022年)。

47. Colucci, R., Barbosa, H. F. D. P., Günther, F., Cavassin, P. 和 Faria, G. C. 有机电化学晶体管建模的最新进展。《柔性印刷电子学》 **5**, 013001 (2020年)。

48. Guo, J. 等 电化学掺杂驱动的无侧链 n 型半导体梯形聚合物的水合。《美国化学会志》 **145**, 1866–1876 (2023年)。

49. West, S. M. 等 吩嗪取代的聚（苯并咪唑并苯并菲啉二酮）：n 型半导体梯形聚合物的电子结构、薄膜形貌、电子传输和机械性能。《大分子》 **56**, 2081–2091 (2023年)。

50. Zhang, Z. 等 调节空穴提取聚合物与铅离子之间的分子相互作用，实现无迟滞、高效的钙钛矿太阳能电池。《先进材料界面》 **5**, 1800090 (2018年)。

51. Giovannitti, A. 等 通过侧链工程控制有机晶体管的工作模式。《美国国家科学院院刊》 **113**, 12017–12022 (2016年)。

52. Li, P., Shi, J., Lei, Y., Huang, Z. & Lei, T. 通过掺杂态工程将 p 型有机电化学晶体管转变为高性能 n 型有机电化学晶体管。《自然·通讯》 **13**, 5970 (2022年)。

53. Jia, H. 等 为高性能、快速响应的有机电化学晶体管设计给体-受体共轭聚合物。《J. Mater. Chem. C》 **9**, 4927–4934（2021年）。

54. Giovannitti, A. 等 通过能量调控氧化还原活性聚合物，开发安全的有机生物电子材料。《先进材料》 **32**, 1908047（2020年）。

55. Wu, X. 等 具有平衡离子与电子传输特性的全聚合物体异质结有机电化学晶体管。《先进材料》 **34**, 2206118（2022年）。

56. Wang, Y. 等 DPP基聚合物的给体基团对有机电化学晶体管性能的影响。《J. Mater. Chem. C》 **9**, 13338–13346（2021年）。

57. Luo, X. 等 设计用于稳定、高性能有机电化学晶体管的给体-受体共聚物。《ACS Macro Lett.》 **10**, 1061–1067（2021年）。

58. Wang, Y. 等。混合烷基-乙二醇侧链增强积累模式有机电化学晶体管中的基底附着力和运行稳定性。《化学材料》**31**, 9797–9806（2019年）。

59. Giridharagopal, R., Guo, J., Kong, J. & Ginger, D. S. 纳米线结构提升共轭聚合物电化学晶体管中的离子摄取动力学。《美国化学会应用材料与界面》 **13**, 34616–34624（2021年）。

60. Wu, H. Y. 等。分子量对梯形共轭聚合物有机电化学晶体管性能的影响。《先进材料》 **34**, 2106235 （ 2022 年）。

61. Chen, J. 等 通过氢键调控主链共平面性，提升在水系电解质中运行的聚合物混合导体的n型性能。《Mater. Horizons》**10**，607–618（2023年）。

62. Shi, J. 等 揭示极化子分布对n型有机电化学晶体管性能的作用。《化学材料》**34**，864–872（2022年）。63. Feng, K. 等 具有高电子迁移率、用于高性能有机电化学晶体管的氰基功能化n型聚合物。《先进材料》**34**，2201340（2022年）。64. Wang, Y. 等 具有高跨导和稳定性的n型有机电化学晶体管。《化学材料》**35**，405–415（2022年）。65. Feng, K. 等 用于高性能有机电化学晶体管的稠合联噻吩酰亚胺二聚体基n型聚合物。《德国应用化学国际版》**60**，24198–24205（2021年）。66. Sun, H. 等 基于高性能n型有机电化学晶体管的互补逻辑电路。《先进材料》**30**，1704916（2018年）。