一种基于单一n型半导体聚合物的光电化学晶体管

Victor Druet[1], David Ohayon[1], Christopher E. Petoukhoff[2], Yizhou Zhong[1], Nisreen Alshehri[2,3],Anil Koklu[1], Prem D. Nayak[1], Luca Salvigni[1], Latifah Almulla[1], Jokubas Surgailis[1], Sophie Griggs[4], Iain McCulloch[2,4], Frédéric Laquai[2], and Sahika Inal[1*]

[1] 阿卜杜拉国王科技大学（KAUST），生物与环境科学及工程部，有机生物电子学实验室,

[2] 阿卜杜拉国王科技大学太阳能中心，物理科学与工程部，材料科学与工程项目，阿卜杜

[3] 沙特阿拉伯利雅得 12372，沙特国王大学理学院物理与天文学系

[4] 英国牛津大学化学系化学研究实验室，牛津 OX1 3TA

[*]通讯作者：sahika.inal@kaust.edu.sa

摘要

能够传导离子和电子电荷的共轭聚合物薄膜，是构建柔性电子传感器和致动器的核心材料。尽管在水性生物介质中，这些材料的光吸收与混合导电性可能相互作用，但迄今尚无聚合物薄膜被用于实现一种可太阳能切换的有机生物电子电路，且该电路依赖完全可逆、无氧化还原反应的机制。在此，我们展示了一种电子和阳离子传输聚合物薄膜吸收的光能够在水性电解质中可逆地调节其电化学势和电导率，并据此设计出一种n型光电化学晶体管（n-OPECT）。我们仅通过改变照射到n型聚合物栅电极上的光强来产生晶体管输出特性，从而模拟栅极电压对聚合物

沟道电流的调制。微米尺度的n-OPECT具有较高的信噪比，并且对低光强具有出色的灵敏度。我们展示了n-OPECT的三种直接应用，即光电容积脉搏波记录仪、光控逆变电路和光门控人工突触，凸显了这一平台适用于各种涉及光强变化的生物医学应用。

关键词:
有机混合导体；水性电解质；电子传输聚合物；有机电化学晶体管；光

引言

有机混合离子-电子电荷导体（OMIECs）是有机（半）导体，以其在与离子电荷相互作用后改变电导率而闻名[1]。它们能够响应通过水性介质施加的小幅电压刺激，达到各种电导状态。除混合电导性外，OMIECs 还具备独特特性，使在生物介质中运行的多种器件成为可能[2]。例如，生物功能化的简易性（即将生物识别单元固定在薄膜表面）推动了生化传感器的发展[3]。可调柔性以及加工成各种架构的能力，实现了导电三维活体组织[4]，；而电压控制的吸水与释水则被用于构建机械致动器[5]。

OMIECs 一个常被忽视的特性是其吸收光的能力，尽管大多数 OMIECs 都是两亲性共轭聚合物，其中激子生成与电荷传输相耦合。共轭聚合物的光活性已应用于有机光电子器件，例如太阳能电池[6] 和光电二极管[7]，；由于电子电荷传输对水和环境条件敏感，这些器件通常在干燥、无 O_2的环境中运行。一些共轭聚合物已被用作光催化剂，利用太阳能在水性或有机介质中进行绿色化学转化或电荷存储[8,9]。直到过去十年间，人们才开始利用它们将光子转换为电子信号的能力，在生物界面将其用作无线、基于光的治疗工具[10]。研究表明，与退化的大鼠视网膜接触的聚噻吩基薄膜[11] 或纳米颗粒[12] 可作为光伏视网膜

假体，在光照下触发神经元放电并恢复视觉[12]。微型光电容器上有图案化排列的电子和空穴传输有机分子，并固定于超薄自锁袖带上；这些电容器经光照充电后，可在每次光脉冲到来时按需激活大鼠坐骨神经，且已在体内得到验证[13]。有机半导体浸没于水性介质并受到光照时所经历的物理过程十分复杂，可能涉及电学（法拉第或电容）[14], 、电化学或热学途径，也可能是这些途径的组合[15], ；所有这些过程都能提供与生物系统相互作用并局部干预细胞活动的方式[16,17]。目前尚未充分探索的是，当光诱导“掺杂”途径也被激活时，OMIECs 的混合导电如何进行。在水性电解质中以光而非电压调节 OMIEC 薄膜混合电导率的能力，可拓展光电子学在电化学器件应用中的空间，使其实现原本难以企及的应用。

光电探测器将光输入转换为电输出，应用于光通信、健康监测、生物医学成像和人工视觉[18]。由带隙可调、可根据需求吸收光线的有机半导体制成的光电探测器兼具机械柔性、轻质、制造成本低和化学可调性[19]。这些器件大多需要结合供体材料和受体材料，即所谓的体异质结结构，以拓宽光谱吸收范围，并借助较大的界面面积和增强的内建电场，将光诱导的激子分离为自由电荷载流子[20]。光电探测器件可采用光电二极管和光电导体（两个触点）以及光电晶体管（三个触点）的形式。与双触点结构相比，光电晶体管具有内在放大能力，能够以更低的光强探测光线，并实现更宽的动态范围[21]。一种以创纪录的高放大性能著称[22], 、适合在水性介质中进行光电探测的晶体管技术，是一种沟道中含有 OMIEC 的有机电化学晶体管（OECT）。已有少数报道展示了 OECT 作为光电探测器的应用。然而，其中大多数并未利用 OMIEC 的光敏感性，而是依赖集成在栅极端的光敏无机材料，例如金纳米颗粒[21] 或量子点[23,24]。将此类光敏材料集成到器件组装中需要增加第二道制造工序，难以规模化；而且由于它们大多是无机材料，会妨碍软性有机光电探测器采用低温、低成本、可溶液加工的制造工艺。另一种器件设计则是在栅电极上涂覆一层光敏聚噻吩薄膜，该薄膜会发生一 乐彩

光增强氧还原反应（ORR），调节聚（3,4-乙烯二氧噻吩）聚苯乙烯磺酸盐（PEDOT:PSS）沟道的电导率[25]。这种有机电化学晶体管（OECT）的光诱导工作本质上依赖于 O_2，需要在栅电极上施加电压，并会产生可能不可逆的法拉第反应，而副产物则会威胁器件的使用寿命和稳定性。另一种设计将光敏有机半导体共混物堆叠在PEDOT:PSS 沟道上，并通过离子液体与 p 型掺杂硅[26]进行栅控。然而，在这种结构中，由于光活性体异质结与沟道相耦合，光检测无法受益于 OECT 的跨导特性。

本文报道了一种n型有机光电化学晶体管（n-OPECT），其以单一OMIEC作为光活性材料，并仅以光作为运行触发方式，无需发生不可逆电化学反应。该OMIEC是一种基于萘-1,4,5,8-四甲酸二酰亚胺-噻吩（NDI-T）骨架的n型共聚物，可强烈吸收可见光，并借助从电解质注入的阳离子稳定电子[27]。我们结合稳态与时间分辨光谱、原子力显微镜以及（光谱）电化学技术，研究了这种材料在干燥和水合状态下的光响应（混合）电导率。我们发现，光照产生的光激发态会改变薄膜在水性介质中的电化学势，进而精细调节其输出电流。我们将这层薄聚合物置于微尺度沟道中，并设置在横向图案化、邻接沟道的栅极上，一步制成n-OPECT。只需改变照射器件的光强，即可模拟传统的电压栅控输出特性。我们利用n-OPECT电路实现的光诱导电压-电流转换，构建了三种不同应用：用于记录光电容积脉搏波（PPG）信号的皮肤贴合式器件、光激活有机逻辑电路，以及视网膜启发的神经形态晶体管。本研究为OMIECs开辟了一条新途径，即实现液相光感测，将光电子学与电化学材料相结合。

n型薄膜的光敏电化学性质

这种n型聚合物（以下简称p(C_6NDI-T)）以NDI-T主链为基础，其NDI单元上通过一个6碳间隔基连接有三乙二醇（EG）侧链（图1a）。我们将溶于氯仿的p(C_6NDI-T)溶液涂覆在氧化铟锡（ITO）基底上，形成一层薄膜（约80 nm）。首先，我们采集了该薄膜浸入……时的紫外-可见吸收光谱。

电解质（即磷酸盐缓冲盐水，约 0.137 M），同时通过银/氯化银参比电极施加掺杂电压。在完全未掺杂状态下（相对于银/氯化银为 +0.4 V），p(C_6NDI-T) 显示出 NDI 基材料的典型吸收特征 [28]，即在约 350 nm 和 620 nm 处出现两个吸收峰，分别归因于 π-π* 跃迁和分子内电荷转移（ICT）（图 1b）。当薄膜在逐渐增大的负电压下极化时，ICT 峰的吸收强度逐渐降低，其最大吸收波长红移至 670 nm。与此同时，出现了新的吸收特征；其中一个位于约 770 nm，随后在约 490 nm 处出现另一个峰，这些峰归因于由电解质阳离子补偿的极化子物种 [28,29]。接下来，我们采用三电极配置（图 S1a），记录了薄膜在磷酸盐缓冲盐水中的循环伏安（CV）曲线，结果显示，随着薄膜承受负电势，还原电流逐渐增大（图 1c）。在 -0.45 V 和 -0.72 V 处出现两个明显的还原峰，并伴有相应的氧化峰，分别表明 NDI 单元上存在局域化的自由基阴离子和二阴离子[30,31]。当薄膜在磷酸盐缓冲盐水中的偏压超过第一个还原峰对应的电势（相对于银/氯化银为 -0.5 V）时，其电化学阻抗降低，体积电容达到约 115 F/cm^3（图 S1b）。这些结果表明，p(C_6NDI-T) 薄膜是一种电子和阳离子传输材料，其在水性电解质中的电导率可通过另一个电极施加的宽范围电压实现可逆调控。

我们预计所有 OMIECs 的掺杂状态都与电压有关；然而，对于 p(C_6NDI-T)，我们发现其还受到光的调控。在红光照射下，处于开路电势（OCP）条件（即无偏压）时，薄膜的电容几乎增加了 500 倍，电荷转移电阻则显著降低（图1d 和图 S1c-d）。随着薄膜发生电化学掺杂，光对阻抗响应的影响要小得多（图 S1c）。由于在 OCP（薄膜未加偏压）下测得的光致阻抗变化最大，我们监测了薄膜在有光照和无光照条件下的 OCP。光源开启后，OCP 从暗态下测得的约 260 mV（相对于银/氯化银）在不到 20 秒内降至约 3 mV（图1e）。移除光源后，OCP 恢复至原始值——不过，产生光诱导光电压下降所需的时间远短于其恢复至暗态 OCP 值所需的时间，τ根据指数拟合提取的激发和弛豫时间分别约为 20 秒和 180 秒。

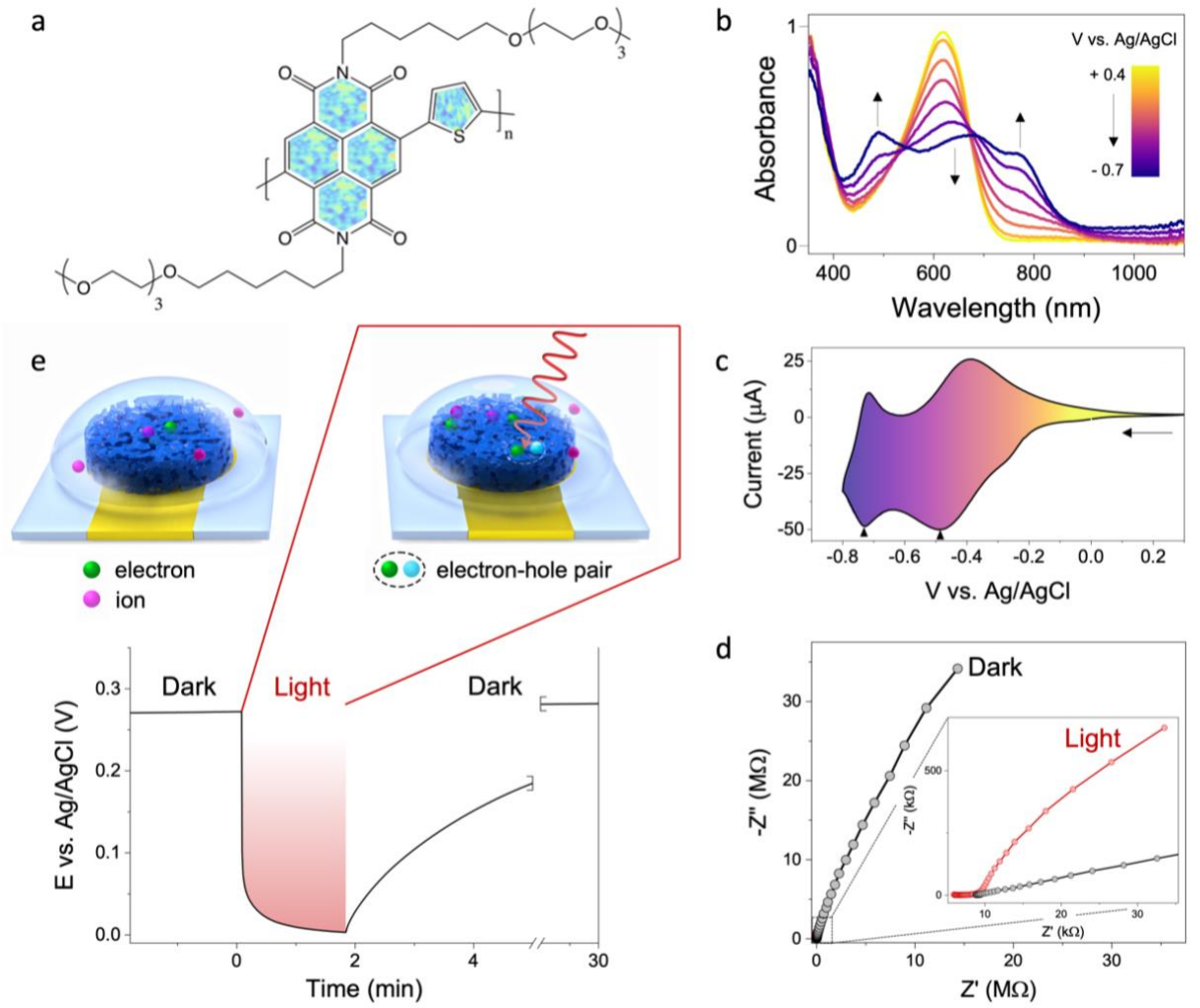

图 1. 使用三电极装置探测 n 型薄膜的光电化学性质。(a) p(C_6NDI-T) 的化学结构。(b) 氧化铟锡涂层 p(C_6NDI-T) 薄膜在磷酸盐缓冲盐水中进行电化学掺杂期间吸光度光谱的变化。(c) p(C_6NDI-T) 薄膜在黑暗条件下于磷酸盐缓冲盐水中测得的循环伏安法（CV）曲线。薄膜涂覆在圆形微电极上（A = 0.196 mm^2）。扫描速率为 50 mV/s。箭头表示扫描方向，还标出了还原峰。(d) 在开路电位（OCP）条件下测得的 p(C_6NDI-T) 电极奈奎斯特图：黑暗条件下（黑色）和暴露于红光（660 nm，406 mW/cm^2）时。插图突出显示了高频下的阻抗特征。(e) 上：示意图表示浸入电解质中的薄膜与光（红色箭头）的相互作用。光产生激子（可移动的电子-空穴对），其中一部分解离为自由电荷载流子。下：聚合物电极在红光照射（660 nm，406 mW/cm^2）下开路电位（OCP）的变化；红光于 t= 0min 开启，持续约 2 min。

n型光敏电阻

根据目标输出信号的不同，可以采用其他器件配置来产生并探测薄膜的光响应电化学性质。其中一种配置是电阻器配置。

我们将 p(C_6NDI-T) 旋涂在由金制成的叉指电极（IDE）阵列上，并测量在两个电极端子之间施加电压差（V_{IDE}）时薄膜产生的电流（图 2a）。在此配置下，薄膜受光照时产生的电流会增加（图 2b）。电流响应取决于波长；我们用不同的发光二极管照射薄膜进行了验证：455 nm（皇家蓝）、660 nm（深红）、730 nm（远红）和 850 nm（红外），并将输出功率均调至 150 mW/cm^2（图 2b）。薄膜在皇家蓝光照射下产生的电流最大（从暗态转为光照态时，I_{IDE}增加 126 倍，即 I_{light}/I_{dark}）；然而，在该波长下长时间照射或提高光强会导致薄膜发生不可逆降解，我们认为这是激发态反复发生热失活所致（图 S2a）。深红 LED 照射引起的电流变化次大（I_{light}/I_{dark} = 40），高于远红 LED（730 nm，I_{light}/I_{dark} = 20）和红外光（I_{light}/I_{dark} = 1.5）。深红 LED 引起的电流响应稳定且可重复（图 S2b）。此外，该波长的光能够穿透人体皮肤的表皮和真皮，这表明采用此光源时，n型薄膜适合作为皮肤界面器件。因此，在本研究的其余部分，我们选择深红 LED（660 nm）作为光刺激。

接下来，我们探究了薄膜电流是否受光强调控。我们记录了电流输出随光强（从黑暗到 406 mW/cm^2）的变化，同时将 V_{IDE} 从 0 扫描至 0.6 V。在此，光作为栅极输入，以获得准输出曲线（图 2c）。在 V_{IDE} =0.4 V 下记录的准转移特性曲线显示，叉指电极电流随光强呈次线性增长；当光强低于 5 mW/cm^{2}时，灵敏度为 173 μA/(Wcm^{-2})，而当光强更高时，灵敏度为 50.7 μA/(Wcm^{-2})（图 S2c）。器件对光立即响应，且响应与光强无关（图 2d，中）。我们同时监测了器件端子的电化学势；随着 LED 开启，电化学势向更负的方向移动，且变化幅度随光强而变（图 2d，下）。电流变化曲线与端子电化学势的这一变化相吻合。正如薄膜在受到还原偏压时会被掺杂（参见图 1），更强的光照会使 OMIEC 薄膜的电化学势降低，使薄膜处于更高的还原程度，从而进一步掺杂。我们未观察到光照引起任何新的电化学反应（图 S3a），而氧还原反应（ORR）的发生与光照无关（图 S3b）。因此，光调控的 p(C_6NDI-

T) 薄膜的电化学电流和电势变化并不涉及此前在其他 OMIECs[14,25]中发现的任何氧化还原过程。此外，光到电流（电压）转换不需要 O_2 或水性电解质（图 S3c-d），即光响应是 p(C_6NDI-T) 主链所固有的。然而，我们指出，当薄膜吸收电解质离子而溶胀（且不存在氧气）时，光引起的电流响应最大（即 I_{light}/I_{dark}），这表明 p(C_6NDI-T) 薄膜的离子渗透性和电导率会增强其光响应。由于在干燥及脱氧环境中均能产生光电流，我们采用成熟的稳态和时间分辨光谱学方法，探究薄膜光电流响应背后的机制。

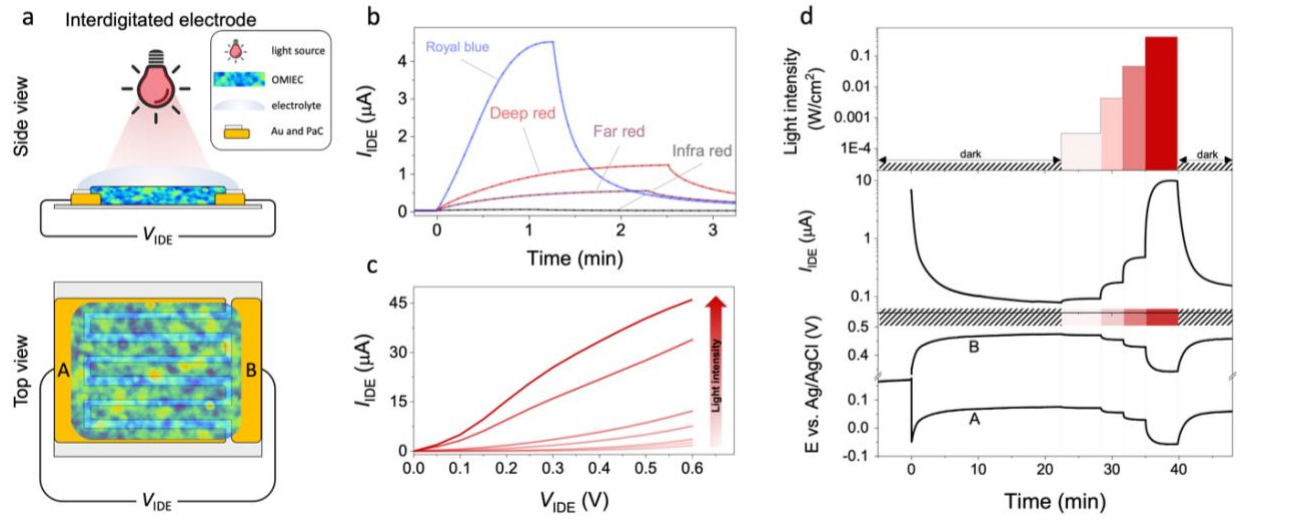

图 2. n型光敏电阻的特性。(a) 叉指电极（IDE）示意图，未按比例绘制。将 p(C_6NDI-T) 薄膜涂覆在浸入磷酸盐缓冲盐水中的叉指电极上（W = 15.36 cm，L = 10 μm，d = 80 nm）。W、L 和 d 分别表示宽度、长度和厚度。电压差 V_{IDE}施加在两个触点（A 和 B）之间。(b) IDE 的电流响应（I_{IDE}）：在 t = 0 min 时，开启四个独立发光二极管进行光照，每个发光二极管的强度为 150 mW/cm^2 。达到饱和后移除发光二极管。V_{IDE} = 0.4 V。(c) IDE 的准输出曲线，其中在不同 V_{IDE} 下测量 I_{IDE}，并在不同光强（0 至 406 mW/cm^2）照射期间测量。(d) 不同光强（上）下 I_{IDE}（中）和两个 IDE 触点的电化学势（下）的实时变化。光强施加顺序如下：黑暗、0.3 mW/cm^2 （22 min）、4.2 mW/cm^2 （28 min）、46 mW/cm^2 （31 min）、406 mW/cm^2 （35 min），然后黑暗（40 min）。

n型薄膜的光物理性质

尽管我们发现光响应并不取决于是否存在 O_2 或水，但我们首先确认了在干燥且无偏压（无 V_{IDE}）条件下，薄膜是否具有光敏性。我们检测了

薄膜表面形貌和电势分布，采用的是调幅开尔文探针力显微镜（AM-KPFM）。光照下表面形貌没有变化，但我们记录到表面电势下降了 50 mV；每次光脉冲关闭后，表面电势都会恢复，而光脉冲开启时则会出现这一变化（图 3a）。我们估算薄膜在黑暗和光照条件下的功函数分别为 4 和 4.05 eV。在确认本征（无偏压）干燥 p(C_6NDI-T) 薄膜具有光敏性后，我们继续进行了时间分辨光谱学测量。

瞬态吸收（TA）光谱是一种强大的技术，可用于探测光激发态的光谱动力学，从而阐明电荷产生、电荷转移和复合过程（见方法）[32,33]。利用瞬态吸收光谱，我们可以根据激子和电荷载流子特有的光谱特征及寿命对二者进行区分。p(C_6NDI-T) 薄膜的瞬态吸收光谱在 620-670 nm 范围内显示出正的透射率变化（ΔT/T）信号，这对应于其基态漂白（图 3b）。在更长波长处，本征 p(C_6NDI-T) 薄膜在 900-1100 nm 范围内显示出占主导地位的宽光诱导吸收（PIA），即负的 ΔT/T 信号；而在 1250-1500 nm 范围内的 PIA 信号则弱得多。我们将 900-1100 nm 处的信号归因于纯 p(C_6NDI-T) 薄膜中激子的 PIA（图 S4）。为检查干燥 p(C_6NDI-T) 薄膜中是否存在自由电荷载流子，我们使用二茂钴对薄膜进行化学掺杂，以确定阴离子，即掺杂聚合物薄膜的光谱（见方法）。掺杂诱导吸收（DIA）光谱（图 3b）在峰值 ICT 稳态吸收带（580-650 nm）处显示出增强的 ΔT/T，并在 690-850 nm 范围内显示出宽的负 ΔT/T 信号，这与观测到的电化学掺杂极化子特征（图 1b）高度吻合。由于本征 p(C_6NDI-T) 薄膜在 690-850 nm 范围内的瞬态吸收信号较弱，我们推测干燥薄膜仅产生少量自由电荷。在更高的激发光照强度下，690-850 nm 范围内出现了非常显著的特征（图 3b），这是由于超快光激发至高能态形成电荷，进而导致高效的激子解离[34,35] （图 S5）。与飞秒脉冲激发相比，在连续波光照下，这种超快激子解离过程通常低几个数量级[36]。

由于我们的生物电子学平台采用高功函数金属（金）作为集流体，因此我们研究了氧化铟锡（一种高功函数透明导电氧化物）的影响。

p(C_6NDI-T)中光激发物种形成所受界面的影响。在下方有氧化铟锡时，p(C_6NDI-T)在950-1050 nm和1250-1500 nm处的PIA信号相较于本征聚合物分别增强了1.6倍和3倍。950-1050 nm附近的大部分激子PIA信号在300 ps内衰减，而1250-1500 nm范围内的PIA信号则显著存在了数纳秒（图3c）。1250-1500 nm态的振幅平均寿命为186 ps，而950-1050 nm态的振幅平均寿命为81 ps，这表明这两种信号源自不同物种（图3d）。与荧光寿命（振幅平均值为37 ps）相比——该寿命反映纯激子物种的寿命——这两种态的寿命都长得多，表明它们都不是纯激子态。本征p(C_6NDI-T)的荧光寿命较短（图S4），说明薄膜内的跃迁以非辐射途径为主，例如电荷分离或形成电荷转移态[37]。因此，我们将1250-1500 nm物种归属为光激发瞬间形成的分子内电荷转移态的PIA信号；其寿命较长、在有氧化铟锡时强度更显著，且光谱特征与高辐照度下1200-1400 nm范围内的TA和差分吸收光谱相似。该分子内电荷转移态是纯弗伦克尔激子与完全解离电荷之间的中间态（图3e），兼具激子和类电荷特征。对p(C_6NDI-T)薄膜进行共振激发时，该物种会变得更加显著（图S6）。激子态与分子内电荷转移态之间可能存在显著混合，由此导致激子荧光寿命较短、分子内电荷转移态瞬时形成，以及分子内电荷转移态光谱动力学的激子-类电荷混合特性[38-40]。图3e示意总结了不同的PIA信号以及电荷转移和解离途径。

尽管干膜中本征形成的自由电荷数量并不显著，但光激发瞬间形成的分子内电荷转移态，尤其是在氧化铟锡/p(C_6NDI-T)界面处形成的分子内电荷转移态，可能解释了有机混合离子-电子导体器件电化学性质的光敏性。当n型p(C_6NDI-T)与金或氧化铟锡等高功函数金属电极接触时，会形成肖特基势垒，导致界面处发生能带弯曲并产生内建电势（图3f）[41]。在光照下，由于金属-有机混合离子-电子导体界面处存在耗尽层（L_d），电子准费米能级向上移动，该耗尽层会迅速将空穴扫向金属，并将电子扫向有机混合离子-电子导体[42],，从而提高载流子光生速率。这种准费米能级分裂会产生结的光电压（Δ_{OCP}），这与我们观察到的表面电势移动50 meV相符，

正如KPFM扫描结果所示（回顾图3a）。我们认为，有机混合离子-电子导体薄膜中分子内电荷转移态的瞬时形成，有助于界面处的电荷解离，例如氧化铟锡-有机混合离子-电子导体界面或电解质-有机混合离子-电子导体界面。上述所有光激发态无疑都能解释在电解质中观察到的OCP向下移动（回顾图1e），并最终导致有机混合离子-电子导体器件中光电导率的提高。

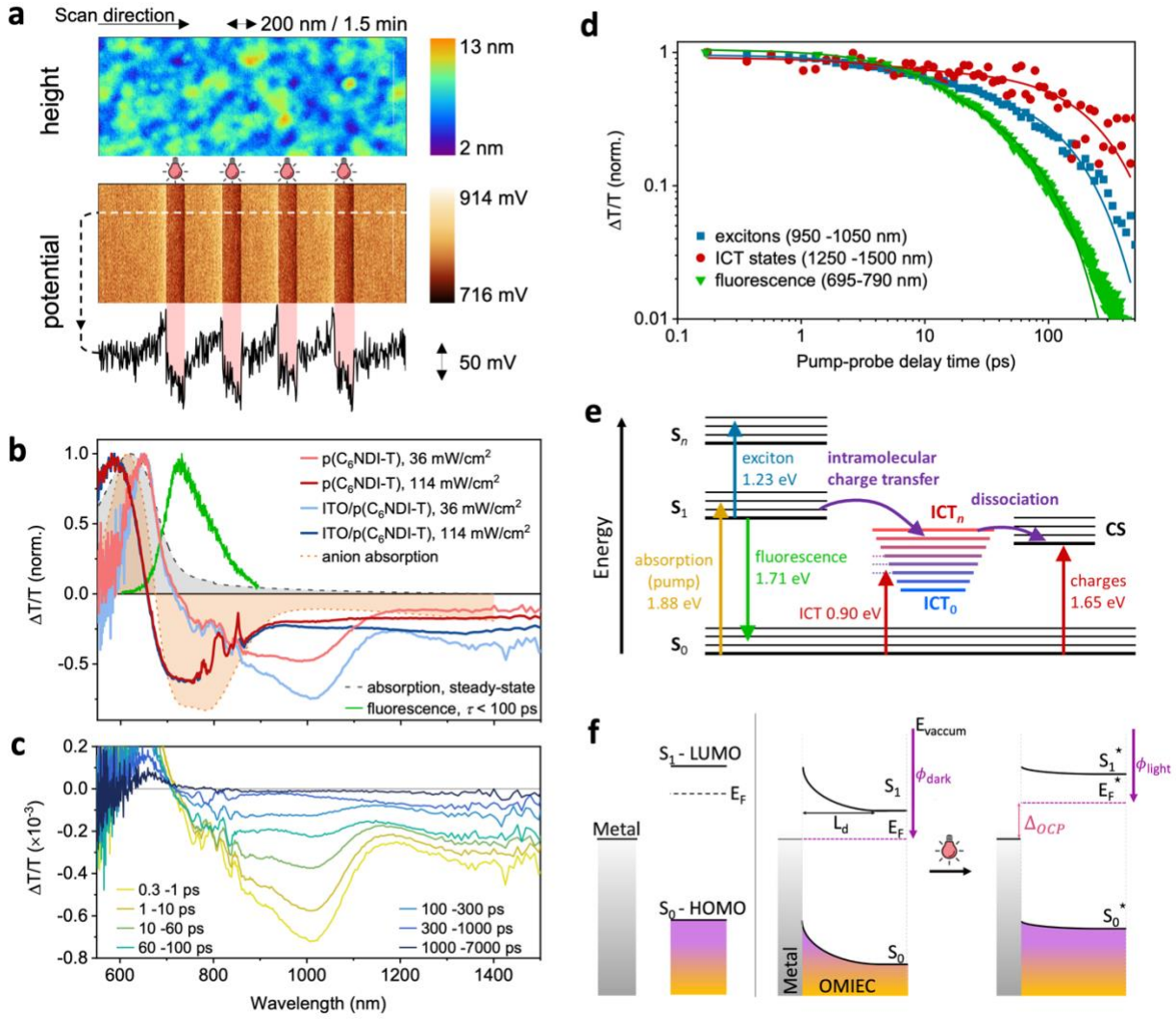

图 3. 干膜的光物理表征及光诱导电荷产生机制。(a) 在 60 秒长的光脉冲（5 mW/cm²）照射期间，对薄膜表面进行的原位 AM-KPFM 扫描。上图：高度数据；中图：对应的表面电势；下图：沿中图虚线的电势剖面。光脉冲间隔以红色突出显示。衬底为氧化铟锡。(b) 本征 p(C₆NDI-T) 薄膜（红色）和氧化铟锡/p(C₆NDI-T) 双层膜（蓝色）在不同激发光强下、泵浦-探测时间延迟为 0.3–1 ps 时的瞬态吸收光谱。图中还叠加了 DIA 阴离子光谱（橙色）、稳态吸收光谱（灰色）以及时间-

时间分辨荧光光谱在前 100 ps 内的积分结果（绿色）。注意，瞬态吸收光谱中750~850 nm 附近的区域受到 800 nm 白光种子光散射的影响（图 S7）。(c) 在辐照强度为 36 mW/cm^2（即能量密度为 24 $\mu J/cm^2$）时，不同泵浦-探测延迟时间下 ITO/p(C_6NDI-T) 双层膜的瞬态吸收光谱。(d) ITO/p(C_6NDI-T) 界面的皮秒至纳秒动力学，与时间分辨荧光动力学进行比较。图中叠加了双指数衰减拟合曲线（表 S1）。(e) 描述超快时间尺度下 ICT 复合物的形成，以及 ICT 解离为完全电荷分离（CS）态的过程的能级图。垂直向上的跃迁表示不同光激发物种的泵浦和探测波长。(f) 光诱导表面光电压的拟议机理示意图。金属与 OMIEC 接触前的能带示意图（左）。S_1, S_0 和 E_F 分别表示第一激发态、基态和费米能级。光照前的费米能级钉扎，以及光照引起的能带展平（右）。耗尽层和表面光电压变化分别用 L_d 和 Δ_{OCP}表示。

n型有机光电化学晶体管（n-OPECT）

n型叉指电极将光输入转换为电流输出；然而，电极是被动元件，减小其尺寸会降低其光检测性能。另一方面，有机电化学晶体管是一种具有放大功能的换能器，可以成为与水性介质兼容的出色微型光探测器。我们制备了一个微米级沟道（100x10 μm），并在与n型薄膜并排的位置制备了一个金电极（0.25 mm^2），如图4a所示。通过n型栅极施加的正栅极电压（V_{GS}）会将电解质阳离子推入沟道，以补偿从源极注入的电子。随着V_{GS}增加，沟道产生的电流（I_{DS}）增大，并在较高源漏电压（V_{DS}）下达到饱和，表现出增强型晶体管的典型特性（图4b-上）。当使用660 nm（406 mW/cm^2）的LED照射器件时，我们记录到I_{DS} 显著增加（图4b-下）。例如，在黑暗条件下（V_{GS} = V_{DS} = 0.6 V时），I_{DS}仅为 400 nA，而在光照下可达到13 μA。沟道电流的最大增幅约为40倍，在V_{DS} = 0.2 V和V_{GS} = 0.25 V下测得。光照还会使阈值电压（V_{TH}）发生偏移，在406 mW/cm^2 下从350 mV变为140 mV（图4c、图S8）。V_{TH} 偏移可通过光强进行调控，其呈现半对数依赖关系，符合表面光电压模型，与肖特基二极管类似[41,42]。

图 4d 显示了随着光强增加，I_{DS} 和栅极电流（I_{GS}）的实时变化。将 I_{DS} 值绘制为光强的函数，可得到图 S8b 所示的校准曲线；在低于 0.5 mW/cm^2 的光强下，最大灵敏度达到 151 $\mu A/(Wcm^{-2})$。在图 4e 中，我们绘制了 n-OPECT 和叉指电极的 I_{light}/I_{dark} 比值随光强变化的曲线，以突出各系统作为光电探测器的优势

。n-OPECT 对较低光强表现出更高的灵敏度（见插图）。n-OPECT 的最低检测限为 0.7 $\mu W/cm^2$, ，而叉指电极为 30 $\mu W/cm^2$ 。然而，当光强高于 4 mW/cm^2, 时，OECT 的 I_{light}/I_{dark} 变化较小。不过需要注意的是，叉指电极的有源面积是 OECT 的 25 倍（6.25 mm^2 ，而 OECT 为 0.25 mm^2）。此外，在最低光照强度（0.09 mW/cm^2）下产生的电流 分别是 I_{DS} 和 I_{GS}噪声（暗）电流的 375 倍和 7.5 倍，凸显了晶体管电路实现的高信噪比光检测能力[43]。我们注意到，器件跨导在光照下显著增加（$g_{m,\ 暗态}$ = 20 mS/cm 与 $g_{m,\ 光照态}$ = 775mS/cm），这表明光可作为第二种刺激，从而带来增益，有望检测极低浓度的生化物质并分辨微弱的生理信号。

由于 n-OPECT 的两个电解质界面均由 p(C_6NDI-T) 薄膜构成，因此尚不清楚是哪个端子驱动了光响应。因此，我们选择性地照射同一器件的栅极或沟道，并记录相应的光电流。仅照射栅电极时，I_{DS} （以及 I_{GS}）较其暗态值增加了 25 倍（图 S9a，上图）。然而，仅照射沟道时，I_{DS} 的变化可以忽略不计（较暗态值增加 1.07 倍），而 I_{GS} 保持不变（图 S9a，下图）。另一方面，使用外部银/氯化银电极对 n型沟道施加栅压时，电流调制效果更好，但无论施加何种电势，I_{light}/I_{dark} 始终低于 1.5（图 S9b）。综上，这些结果表明，栅电极的光活性是 n-OPECT 工作的主要原因，这提示我们可通过合理选择沟道材料并优化器件几何结构以最大化晶体管增益，从而提升光电探测性能。

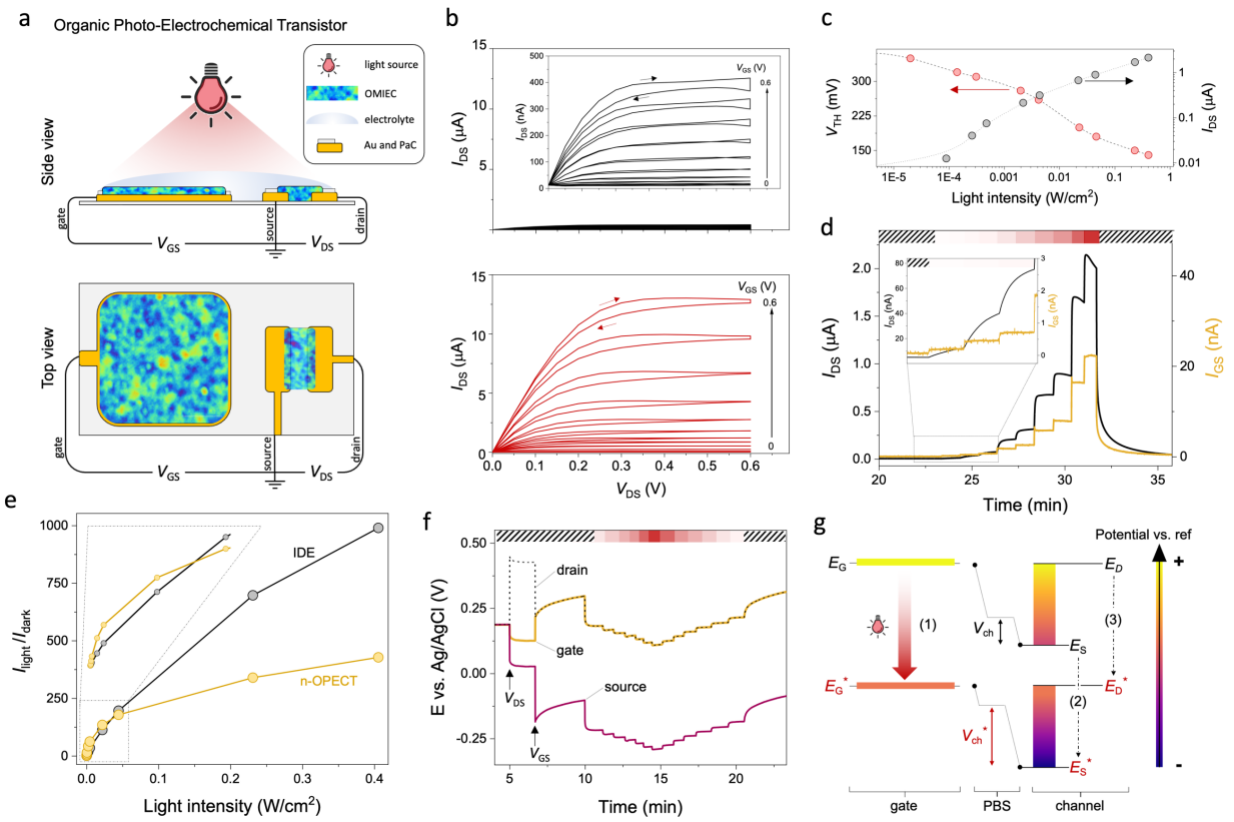

图 4. n型有机光电化学晶体管的特性。(a) n-OPECT 的示意图及工作原理，非按比例绘制。源极接触端为电气接地。p(C_6NDI-T) 薄膜涂覆在沟道（W = 100 μm，L = 10 μm，d = 80 nm）和栅极电极（500 x 500 μm，d = 80 nm）上，两者均浸没在磷酸盐缓冲盐水中。(b) 暗态（上图）和光照条件下（406 mW/cm², 下图）的输出特性。上图中的插图显示了暗态下按实际比例绘制的数据。右侧箭头表示 V_{GS} 的增加。(c) 阈值电压（V_{TH}，左）和沟道电流响应（I_{DS}，右，在 $V_{DS} = V_{GS} = 0.4$ V 下监测）随光强变化的关系。(d) 光强从 0 增加至 406 mW/cm² 时的电流-时间曲线。$V_{DS} = V_{GS} = 0.4$ V。(e) n-OPECT 和叉指电极平台的 I_{light}/I_{dark} 随光强变化的关系。插图重点展示了光强低于 50 mW/cm² 时的响应。(f) 器件工作期间 n-OPECT 各端子的电化学势。于 t = 5 min 时施加 V_{DS} = 0.4 V，随后于 t = 7 min 时施加 V_{GS}= 0.4 V<style id='v25'> 。LED 于 t = 10 min 时开启，其光强逐渐增加直至 t = 15 min，随后逐步降低直至 t = 21 min，此时 LED 关闭。(g) 器件端子的电化学势随光照产生的变化（E_G 表示栅极，E_D 表示漏极，E_S 表示源极），相对于银/氯化银参比电极测量。OPECT 的工作过程如下：(1) 光照后，E_G 向下移动，趋向更强的还原态（E_G^*）。(2) E_S 移动至 E_S^*，以保持 V_{GS} 的大小。(3) E_D 移动至 E_D^*，以维持 V_{DS}.。因此，沟道-电解质界面处的电压降（V_{ch}）增大。

最后，为了理解器件的工作机制，我们监测了光照下两个电解质界面处电化学电势分布的变化

以及电化学掺杂（图 4f）。施加恒定的 V_{DS} 时，源极端子的电化学势相对于漏极降低，两者之差约等于施加的 V_{DS} （0.4 V）。V_{GS} 为 0.4 V 时，源极电势降至相对于银/氯化银为 -0.1 V，而栅极端子稳定在相对于银/氯化银为 0.3 V。逐步增强光照强度会使所有端子的电势降低；降低光照强度或移除光照后，这一变化完全可逆。从暗态转为光照时，栅极电极的电势变得更负，从而将源极拉至更高的还原电势（相对于银/氯化银，暗态下为 -0.1 V，光照下为 -0.3 V），以维持源测量单元施加的 V_{GS} 。因此，沟道的导电性增强，而 V_{GS}并未增加。与此同时，在光照下极化于较低正电势的聚合物栅极电极（相对于银/氯化银，暗态下为 0.3 V，光照下为 0.1 V）具有更高的电容，从而实现更有效的栅控[44]。图 4g 展示了光诱导的有机电化学晶体管工作过程。总体而言，光通过使沟道进入掺杂程度更高的状态（步骤（1）、（2）和（3）），并使更大的电势降落在沟道/电解质界面处（$V_{ch}^{*} > V_{ch}$），模拟栅极偏压的作用。

n-OPECT 的应用

PPG 是一种用于监测心率和血氧饱和度水平的无创光学测量方法。PPG 装置包含一个光源和一个光电探测器，用于测量透过组织或从组织反射的光强度变化，该变化与外周循环中的血流量变化直接相关。我们使用 n-OPECT，以透射模式实时监测志愿者食指透射光强度的变化。人体组织置于光源与栅电极（涂覆有 p(C_6NDI-T) 的氧化铟锡）之间（图 5a-i）。我们没有使用水性电解质，而是通过一种基于琼脂糖的含离子水凝胶将栅极与沟道连接起来。使用这种水凝胶使我们能够将器件倒置放置，使手指直接接触承载栅极的氧化铟锡基底背面，从而实现稳定的信号采集。透射光（透射前功率为 150 mW/cm^2，波长为 660 nm）由 n-OPECT 捕获并转换为 PPG 波形，该波形反映了循环系统的搏动特征（图 5a-iii）。尽管从叉指电极（IDE）采集的波形振幅仅约为 400 pA，但我们仍能识别出 PPG 的特征，包括收缩峰和舒张峰（分别表示为 S 和 D，即 PPG 周期中的基波峰和次级峰，如插图 5a-ii 所示）。这种水平的

晶体管电路所赋予的信号分辨率，使得确定和提取重要的诊断信息成为可能，例如脉率、血压水平和血管老化程度。图 5a-iv 展示了经快速傅里叶变换（FFT）分析处理后的 PPG 振幅-频率谱（以每分钟心跳次数 bpm 为单位），表明总体脉率为 63 bpm，且在频域中出现基频峰值。此外，作为 PPG 传感器，n-OPECT 的功耗需求极低。我们测得其平均功耗为 0.63 μW。该数值比我们用于验证器件准确性的商用参考 PPG 设备的功耗（30 μW）低 500 倍。

n-OPECT 是构建光控反相器逻辑电路的理想元件。在传统的反相器电路中，输出电压由输入栅极电压调制，起到电压-电压转换器的作用。我们将 p(C_6NDI-T) 沟道与一个 p 型 OMIEC 沟道（即 p(g0T2-g6T2)[45], ）串联连接，并将两层薄膜浸入共用一个 p(C_6 NDI-T) 涂层栅极电极的 PBS 中（图 5b-i）。两个沟道的尺寸经过选择，使两个有机电化学晶体管表现出匹配的特性（图 5b-ii）。两个沟道之间的中间点即为逻辑电路的输出电压（V_{OUT}），其在驱动电压 V_{DD} （μ 沟道开启/n 沟道关闭）和接地电压 GND（p 沟道关闭/n 沟道开启）之间切换。此外，两个沟道均施加栅极电压（V_{IN}）。逻辑电路的输入-输出特性及相应的增益（V_{OUT}/V_{IN}）特性分别显示在图 5b-iii 的上、下两个面板中。在图 5b-ii 中，我们观察到，在暗态条件下使用栅极时，V_{OUT} 从 0.15 V 缓慢过渡至 0 V（增益较低）。在光照条件下，反相器的特性与使用银/氯化银作为栅极电极时的特性相匹配，表现出以 V_{IN} = 0.12 V 为中心、更加陡峭的开/关切换过程（增益更高），增益为 2。考虑到暗态和光照两种条件下的特性，我们将 V_{IN} = 0.175 V 保持恒定，仅通过光照即可控制反相器的开启和关闭。如图 5b-iv 所示，在光照照射下（t = 0 s），V_{OUT} 会在几秒钟内从开启状态（约 0.15 V）切换至关闭状态（约 0 V）；而关闭光照（t = 20s）后，逻辑电路会在 100 s 内恢复至开启状态。该器件首次展示了由光照控制的基于有机电化学晶体管的反相器电路。

n-OPECT 的第三种应用是人工突触。神经生物学过程涉及离子通量和生化物质，这些物质通过神经元之间形成的突触从一个神经元传递到另一个神经元（图 5c-i）。神经元之间的连接强度会随时间发生变化。这

突触可塑性可以是短期的（毫秒至分钟）或长期的（>10^3 s），并且是任何突触功能的基础，例如学习或记忆。[46] 我们开发了一种突触型 n-OPECT，其中 V_{GS} 和光刺激充当前突触刺激（S_{pre}），而 I_{DS} 则构成突触后活动，即突触后神经元的响应（图 5c-ii）。我们首先评估了 n-OPECT 的短期可塑性。在保持 V_{GS} 恒定的同时施加一个光脉冲，会在 I_{DS}上产生类似尖峰的响应，这与突触信息的易化或增强相似（图 S10a）。图 S10a 显示，通过提高光强度、延长脉冲持续时间或增大 V_{GS}，可以延长保持时间。在不含 O_2的电解质中，脉冲式光照产生的电荷会保留在薄膜内部，从而实现长时间保持（图 S10b）。基于激发与弛豫之间的动力学差异，我们通过保持激发脉冲恒定（100 ms，600 mW/cm^2），并调节脉冲之间的弛豫时间，构建了一个尖峰时序依赖性可塑性函数（图 5c-iii）。神经元处理的动作电势频率范围从亚赫兹到 200 Hz，而此处的光循环频率范围为 0.2 Hz 至 6.67 Hz。我们观察到，较短的弛豫时间（较高的光循环频率）会促进更大的 I_{DS} （图 5c-iv，图 S10c）。更强的（突触前）光刺激频率会产生更大的（突触后）电流。此外，突触后响应具有波长依赖性：波长越短，I_{DS}越大，这是因为每个光子携带的能量能够激发能量更高的电子态。[47] 图 5c-v 展示了三种波长下归一化电流响应随光循环频率的变化关系。在给定光功率下，采用频率依赖性脉冲方案时，n-OPECT 具有 RGB 颜色识别能力。

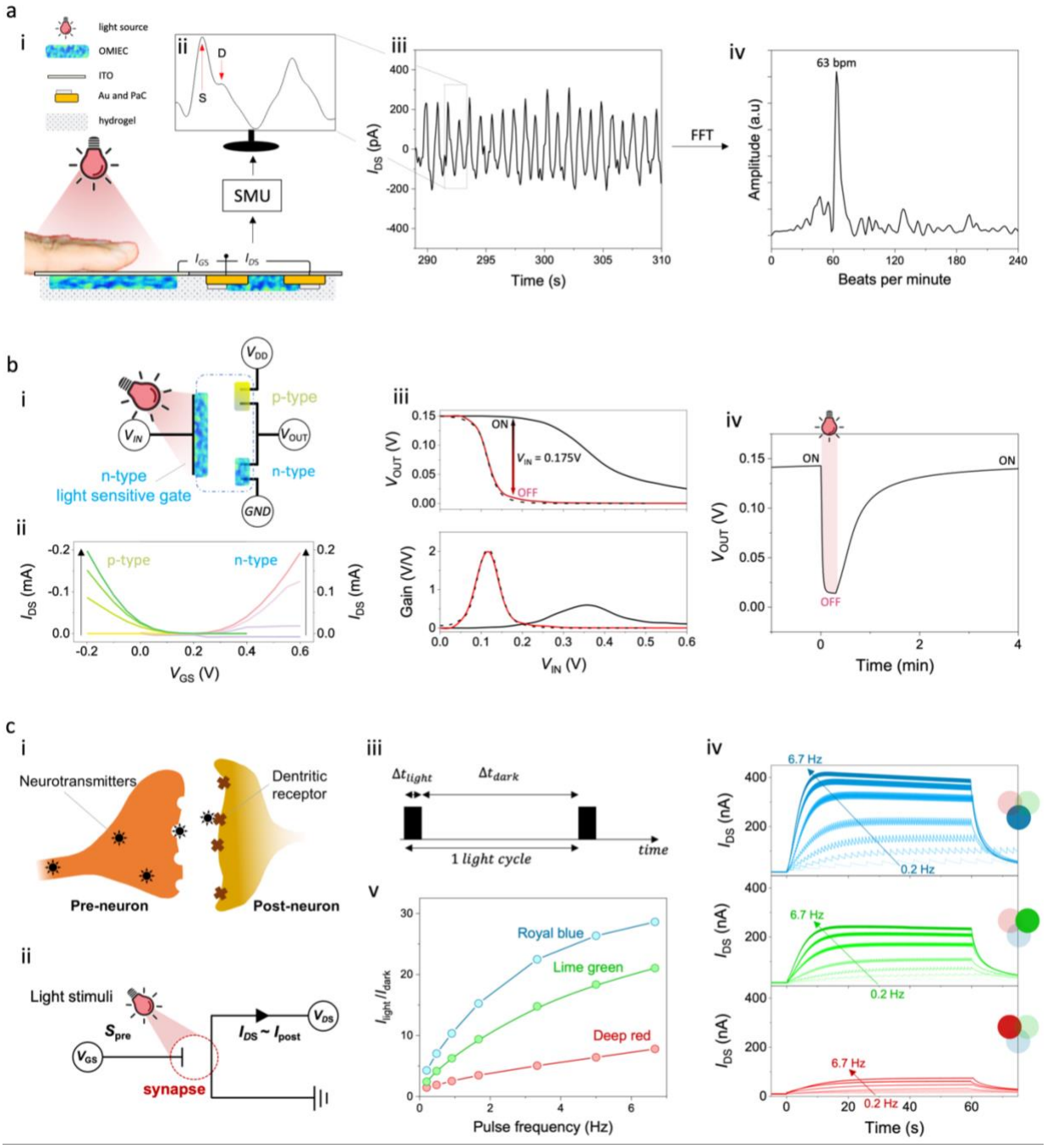

图 5. n-OPECT 的应用。(a-i) PPG 平台示意图（非按比例绘制）。将 p(C_6NDI-T) 涂覆在氧化铟锡基底上。琼脂糖水凝胶通过电解质将栅极与沟道连接。手指按压在氧化铟锡栅极电极的背面，顶部由发光二极管照射。V_{DS} = V_{GS} = 0.4 V。(a-ii) 一个周期内采集的 I_{DS}，显示收缩期和舒张期特征。(a-iii) I_{DS} 随时间的变化。(a-iv) 对 (iii) 中的数据进行快速傅里叶变换，突出显示 63 bpm 的主导频率，即患者的脉搏率。(b-i) OPECT 反相器的示意图。输入电压 (V_{IN}) 施加于光敏 n型栅极。串联的 n 沟道和 p 沟道分别连接至地 (GND) 和驱动电压 (V_{DD})。输出电压 (V_{OUT}) 为两个沟道之间节点处的电压。磷酸盐缓冲盐水

（蓝色虚线）连接两个沟道和公共栅极。（b-ii）p型沟道（左侧，V_{DS} 扫描范围为 0 至 -0.15 V）和 n型沟道（右侧，V_{DS} 扫描范围为 0 至 0.15 V）的转移曲线。（b-iii）暗态下（黑色实线）、红光照射下（406 $mWcm^{-2}$，红色实线）以及暗态下（以银/氯化银颗粒作为栅极电极，黑色虚线）的输出电压（V_{OUT}，上图）和增益（下图）随输入电压（V_{IN}）的变化。（b-iv）V_{IN} = 0.175 V 时输出电压随时间的变化。光照在 t = 0 s 时开启并持续 20 s；（c-i）生物突触示意图，神经递质由突触前神经元传递至突触后神经元。（c-ii）突触型 n-OPECT 示意图，其中 V_{GS} 和光刺激是突触前信号（S_{pre}）。突触后信息（I_{post}）反映在 I_{DS}中。（c-iii）光照周期曲线。黑色方块表示持续 100 ms 的光脉冲（600 mW/cm^2）（Δt_{light}），随后在暗态下弛豫，弛豫时长可变（Δt_{dark}，见表 S2）。（c-iv）使用皇家蓝（上）、青柠绿（中）和深红光（下）时，对不同频率的光照周期施加刺激后，I_{DS} 的实时响应。光照周期在 t = 0 s 时开启，持续 60 s（最低的两个频率下为 120 s）。箭头表示光照周期频率从 0.2 Hz 增至 6.67 Hz 时沟道电流的变化。V_{DS} = V_{GS} = 0.4 V。（c-v）不同波长下，归一化电流响应随光脉冲频率的变化。

结论

我们采用电化学和超快光谱方法，研究了一种n型 OMIEC薄膜的光物理性质及其光诱导电荷产生机制。在光照下，该薄膜会产生带电物种；与高功函数电极接触时，肖特基势垒则会提高载流子光生速率并延长载流子寿命。这些带电物种的光生过程降低了薄膜在水性电解质中的表面电势，从而进一步增强电荷分离。将其制成有机电化学晶体管（OECT）的微尺度栅极和沟道后，n型栅极受光激活而产生的电化学势变化会转化为n型沟道中显著的电导调制，使器件能够灵敏地响应极低的光强变化。我们确定了n-OPECT的三个潜在应用方向：用作监测心率的光电容积描记（PPG）装置中的光电探测器、用作光触发反相器电路的元件，以及用作由光脉冲调节可塑性的人工突触。对于后者，我们利用光激发/弛豫动力学的滞后现象，通过不同频率和波长（RGB）的光刺激，模拟人工突触的脉冲时序依赖可塑性。由于光可以激活晶体管开关，n-OPECT的功耗较低。在生物传感应用中，光照可显著提高增益，从而实现对极低浓度生物标志物或微弱生理信号的检测。栅电极仅需通过光即可寻址，电解质可以是任何含有可移动离子的介质，而且n型栅极能够与其他沟道材料结合，这些特点使得该器件可以

采用多种外形规格并实现不同的性能指标，从而拓展其应用领域，超越本研究所展示的范围。

方法

材料

光敏 p(C_6NDI-T)[48] 和 p(g0T2-g6T2)[45]，按照先前报道的方法合成。磷酸盐缓冲盐水（PBS）按照制造商（默克）的说明配制。其成分约为 137 mM NaCl、2.7 mM KCl、10 mM Na_2HPO_4，和 1.8 mM KH_2PO_4。

OECT 制备

有机电化学晶体管制备于 4 英寸玻璃晶圆上。使用食人鱼溶液（H_2O_2:H_2SO_4，，比例为 1:4）清洗晶圆，随后用水冲洗，并使用 O_2 等离子体清洗（Nanoplas DSB 6000）。通过标准光刻工艺定义有机电化学晶体管的沟道、焊盘和互连线。为进行剥离工艺，先在晶圆上涂覆由 LOR 5B（Microchem）和 S1813（Shipley）组成的双层光刻胶，再使用 EVG 6200 掩模对准系统进行紫外曝光，并用 MF319 显影液显影。采用磁控溅射（Equipment Support Company Ltd. ESCRD4）沉积 10 nm 厚的铬层和 100 nm 厚的金层，再使用适当的溶剂进行剥离。剥离后，使用 SCS Labcoater 2 沉积第一层聚对二甲苯 C，厚度为 1.7 μm，并以硅烷作为黏附促进剂。将第二层聚对二甲苯 C 气化，作为聚合物薄膜图案化的牺牲层。旋涂一层 AZ9260，并使用 AZ 显影液显影，将其作为反应离子刻蚀（Oxford Instruments Plasmalab 100–ICP 380）的掩模，以露出用于聚合物沉积的沟道和焊盘。沟道长度为 10 μm、宽度为 100 μm，而横向金电极的面积为 500 × 500 μm^2。将 p(C_6NDI-T) 和 p(g0T2-g6T2) 聚合物溶解于氯仿中，配制成浓度为 5 mg/mL 的溶液。以 800 rpm 的转速、400 rpm/s 的加速度将这些溶液旋涂在有机电化学晶体管的有源区域，持续 45 秒。

光源

光照采用 DC2200 LED 驱动器（Thor Labs）驱动 Thor Labs 安装的发光二极管。我们使用的不同 Thor Labs 光源如下：皇家蓝 LED (M455L4)、深红 LED (M660L4)、远红 LED (M730L5) 和红外 LED (M850L3)。光源校准，以及将 LED 电流输入（来自驱动器控制器）转换为光密度。

使用数字式光功率与能量计（PM100D，ThorLabs）搭配超薄光电二极管功率传感器（S130VC，ThorLabs）测量光强输出。整个研究过程中，OMIEC（或校准期间的光电二极管）与光源之间的距离始终保持为 1 cm。

开尔文探针力显微镜（KPFM）

使用 Veeco Dimension 3100 扫描探针系统进行扫描，该系统采用振幅调制 KPFM（AM-KPFM）检测技术。升程高度设为 20 nm，驱动振幅设为 500 mV。使用 Bruker 商业化的 SCM-Pit-V2 探针（标称谐振频率：10 KHz，弹簧常数：2.8 N/m）。薄膜涂覆在 ITO 基底上，旋涂参数为 1500 rpm，升速为 800 rpm/s。使用 ThorLabs 商业化的 660 nm 深红 LED 对表面进行光照，工作电流为 10 mA（4.2 mW/cm^2）。测定不同表面在有光和无光条件下的功函数时，采用公式：$\varphi_{sample} = \varphi_{tip} - e.V_{CPD}$，其中 φ 为以 eV 为单位的功函数，e 为元电荷，V_{CPD} 为以伏特为单位测得的接触电势差。首先通过测量空白 ITO 基底确定探针功函数（φ_{tip}），该基底报告的功函数为 4.7 eV。光照从底部（ITO 一侧）入射。使用 Gwyddion 软件进行分析和数据后处理。

瞬态吸收（TA）光谱

瞬态吸收（TA）光谱测量采用自制的泵浦-探测装置进行。钛宝石放大器（Coherent LEGEND DUO，800 nm，4.5 mJ，3 kHz，100 fs）的输出被分成三束（2 mJ、1 mJ 和 1.5 mJ ）。其中两束分别用于泵浦两个光学参量放大器（ OPA； Light Conversion TOPAS Prime）。2 mJ 的 TOPAS 可产生波长可调的泵浦脉冲（240–2600 nm，使用 Light Conversion NIRUVIS 扩展模块），而 1 mJ 的 TOPAS 仅产生信号光和闲频光（1160–2600 nm）。除补充图 S6 中的共振激发实验外，泵浦波长固定为 660 nm。钛宝石放大器输出的 1.5 mJ 中有一部分被聚焦到一块 c 切、厚 3 mm 的蓝宝石窗口中，从而产生波长范围为 500–1600 nm 的白光超连续谱。通过使用安装在 600 mm 自动机械延迟台上的宽带角锥反射器改变泵浦光路长度，实现泵浦-探测延迟时间的调节（Newport IMS600CCHA 线性位移台由 Newport XPS 运动控制器控制），可产生从 -400 ps 到 8 ns 的延迟。泵浦光束和探测光束聚焦在样品上，光斑直径分别为 0.84 mm 和 0.09 mm

（根据 86.5% 强度处的高斯拟合结果），使用光束分析仪（Coherent LaserCam-HR II）测得。样品置于 $<10^{-5}$ mbar 的动态真空中，泵浦光束和探测光束从样品的基底侧入射（即更靠近 ITO/聚合物界面的一侧）。白光的透射部分被导入定制的棱镜光谱仪（Entwicklungsbüro Stresing），经棱镜色散后照射到一个 512 像素的 CMOS线性图像传感器（Hamamatsu G11608-512A）上。探测脉冲重复频率为 3 kHz，而激发脉冲经机械斩波后为 1.5 kHz；探测器阵列则以 3 kHz 的频率读出。通过相邻的二极管读数，利用样品受激后与无激发脉冲时的透射率计算 $\Delta T/T$。对数千次采集结果取平均，以获得良好的信噪比。使用自制的 Matlab 代码校正透射光学元件引入的啁啾。

时间分辨荧光光谱

使用波长可调谐钛宝石振荡器（Coherent CHAMELEON ULTRA I，690–1040 nm，2.9 W，80 MHz，140 fs）的二次谐波激发样品。激发波长固定为 400 nm，光束照射至样品上，光斑直径为 0.93 mm，通量为 15.6 nJ/cm^2 （即辐照度为 1.25 W/cm^2）。样品置于 $<10^{-5}$ mbar 的动态真空环境中，激发光束从样品的基底侧入射（即更靠近 ITO/聚合物界面的一侧）。使用光学望远镜（由两个平凸透镜组成）收集样品的荧光，并将其聚焦至光谱仪（Princeton Instruments Acton Spectra Pro SP2300）的狭缝上，再由条纹相机（Hamamatsu C10910）系统检测。条纹相机使用同步扫描单元（M10911）且时间范围为 3 时，其仪器响应函数（IRF）为 9.86 ps。使用条纹相机软件（HPDTA）以光子计数模式采集数据。

掺杂诱导吸收光谱

采用分子掺杂，利用强单电子掺杂剂二茂钴产生负电荷。将 p(CN_6DI-T) 溶液旋涂在预先清洁的石英基底上，制备未掺杂薄膜；随后，将掺杂剂旋涂在薄膜表面。将二茂钴溶解于正交溶剂异丙醇（IPA）中，配制成浓度为 (0.3mg/ml) 的溶液，从而形成双层膜，且不会溶解下方的 p(C_6NDI-T) 薄膜。

为表征掺杂薄膜，在掺杂前后测量了薄膜的紫外-可见吸收光谱。掺杂后，p(C_6NDI-T) 薄膜的吸光度发生变化；该变化可通过以下差分透射公式计算：

$$\frac{\Delta T}{T} = 10^{-\Delta A} - 1 = \left(\frac{T_{doped} - T_{neat}}{T_{neat}}\right)$$

其中，T_{neat} 和 T_{doped} 分别为未掺杂薄膜和掺杂薄膜的透射率，所得光谱归属于阴离子。

循环伏安法和电化学阻抗谱（EIS）

我们使用三电极装置，其中以涂覆 P-90 的金电极作为工作电极，以铂（Pt）丝作为对电极，以银/氯化银作为参比电极。将 P-90 涂覆在直径为 500 μm 的金图案圆形电极上。使用 VSP 300 BioLogic Science Instrument 恒电位仪，以 25 mV/s 的速率扫描工作电极的电势，使其从 0.25 V 变至 -0.8 V（相对于银/氯化银）。首次循环伏安循环与后续循环不同，因此均未采用。使用同一仪器记录电化学阻抗谱，调制幅度为 10 mV，频率范围为 100 kHz 至 0.1 Hz，并在相对于银/氯化银参比电极施加的多个直流偏置下进行测量。
叉指电极和有机电化学晶体管测量

我们使用 Keithley 2602A双通道源表测量器件的电流-电压特性。在恒定的 V_{DS} 和恒定的 V_{GS} 条件下，实时监测有机电化学晶体管（ OECT ）的沟道电流变化。获得稳定的电流基线后，使用不同光照条件照射各个平台。检测限通过基线电流噪声信号幅度平均值的三倍确定。

叉指电极和有机电化学晶体管端子的电化学电势的测定

我们使用 VSP 300 BioLogic Science Instrument 恒电位仪，在器件处于所需偏置条件下工作时，测定 OECT 的各端子电势。总体设置与 Druet 等人报道的方法相同 [29]。两个恒电位仪通道分别相对于源极向漏极和栅极施加电势。另外三个恒电位仪通道用于监测栅极、源极和漏极相对于银/氯化银参比电极的电势变化。

受控气氛/电解质实验

无 O_2 实验在手套箱（MBRAUN UNIlab pro Box）气氛中进行，O_2 浓度始终保持在 10 ppm 以下。为实现无 O_2 实验

在湿态下，将 N_2 通入 1x 磷酸盐缓冲盐水中至少 45 分钟，然后再将其带入手套箱。

光谱电化学研究

测量采用 Ocean Optics HL-2000-FHSA 卤素光源、QP600-1-SR-BX 光纤以及 Ocean Optics QE65 Pro 光谱仪进行。首先，将空白氧化铟锡（ITO）基底置于装有 1x 磷酸盐缓冲盐水（PBS）的比色皿中，使用 OceanView 软件进行校准。随后，采用 PalmSens4 便携式恒电位仪（PreSens），通过手动调节电势，使样品达到所需的电化学掺杂状态。电化学测试采用三电极体系，包括 Ag/AgCl 参比电极、Pt 线圈对电极，以及作为工作电极的聚合物涂覆 ITO 电极。最后，使用 OceanView 软件记录吸光度光谱。

光电容积脉搏波记录

将含有 1 %wt 琼脂糖的 1x 磷酸盐缓冲盐水（PBS）琼脂糖基水凝胶在液态时（T > 约 40 °C）置于器件顶部，随后使其冷却（约 4 °C）并固化 30 min。在测量脉动性时，我们施加 $V_{DS} = V_{GS} = 0.4$ V，并使用深红 LED（660 nm，150 mW/cm^2）照射志愿者的手指。使用 Keithley 2602A双通道源表采集来自 n-OPECT 的 PPG 信号。首先对 PPG 原始数据进行 10 Hz 低通无限脉冲响应（IIR）滤波，以去除高频噪声；随后在软件 MATLAB[22] 中采用基于“sym8”小波的小波离散变换方法进行处理，以去除伪影。我们使用 Shimmer3 GSR+ Optical Pulse（iMotions，丹麦哥本哈根）作为 PPG 参考设备。该研究方案经过阿卜杜拉国王科技大学机构生物安全与生物伦理委员会（IBEC）的全面审查并获得批准（IBEC 项目编号：21IBEC040）。一名志愿者（男性，28 岁）参与了本研究，并在实验开始前签署了知情同意书。

补充信息

三电极装置示意图、电化学阻抗谱、等效电路模型及提取的数值、叉指电极平台对皇家蓝波长的响应、叉指电极对红光的稳定性、叉指电极电流对光强的响应、在有氧和无氧条件下光照时记录的循环伏安曲线和线性扫描伏安曲线、电解液和氧气对叉指电极电流的影响、有无氧化铟锡时 p(C6NDI-T)薄膜在不同光通量和不同泵浦-探测延迟时间下的（皮秒-纳秒）瞬态吸收及动力学、汇总提取的衰减参数的表、不同光照条件下获得的跨导和阈值电压

强度、叉指电极和 n-OPECT 平台的校准曲线（电流与光强度的关系）、使用 Ag/AgCl 栅极电极时以及对栅极或沟道进行特定光照时 n-OPECT 的特性、详细列出人工突触所使用的不同光循环频率的表格、人工突触对逐渐增强的光强度脉冲、逐渐增大的 V_{GS} 以及更长光脉冲的响应、人工突触在脱气电解质中工作时的突触后响应，以及光脉冲频率变化时的突触后电流变化。

通讯作者

sahika.inal@kaust.edu.sa

作者贡献

V.D. 制备了器件，并进行了涉及电极、有机电化学晶体管和叉指电极的实验。A.K. 和 D.O. 协助进行了器件的电学表征。C.E.P.、N.A. 和 F.L. 进行了瞬态吸收光谱、DIA光谱和时间分辨荧光光谱的测量与分析。V.D、Y.Z 和 A.K 进行了光电容积描记实验。V.D、Y.Z 和 J.S 进行了逻辑电路实验。V.D、L.S. 和 A.K. 进行了人工突触实验。L.A. 协助 V.D. 对两种光电探测器进行了表征。P.D.N. 进行了旋转圆盘电极实验。S.G. 和 I.M. 提供了 p(C_6NDI-T) 和 p型聚合物。S.I. 构思了这项研究，设计了实验并监督了研究工作。V.D. 与 S.I. 共同撰写了论文。所有作者均参与了讨论并为论文提供了意见。

致谢

本出版物所报告的研究得到了阿卜杜拉国王科技大学（KAUST）赞助研究办公室（OSR）的资助，资助编号为 REI/1/4204-01、REI/1/4229-01、OSR-2015- Sensors-2719 和 OSR-2018-CRG7-3709。C.E.P. 感谢科研副校长支持下的 KAUST全球奖学金计划提供的资助。I.M. 感谢来自 KAUST OSR CRG10、欧盟“地平线2020”计划（资助协议编号：952911）、BOOSTER（资助协议编号：862474）、RoLA-FLEX（资助协议编号：101007084）、CITYSOLAR、英国工程与自然科学研究委员会（EPSRC）项目 EP/T026219/1 和 EP/W017091/1 的经费支持。作者感谢 Helen Bristow博士、Maxime Babics博士、Ilke Uguz博士、Julien Gorenflot博士和 Wenchao Yang博士所进行的富有成效的讨论。图1e中的示意图由阿卜杜拉国王科技大学（KAUST）的科学插画师 A. Bigio 创作。

利益冲突

作者声明不存在任何利益冲突。

参考文献

1 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)。 2 Ohayon, D. & Inal, S. 有机生物电子学：从功能材料到新一代器件与电源。《先进材料》32, 2001439 (2020)。 3 Ohayon, D. et al. 利用n型共轭聚合物检测体液中的生物燃料供能葡萄糖。《自然材料》19, 456-463 (2020)。 4 Inal, S. et al. 用于承载和监测三维细胞培养的导电聚合物支架。《先进生物系统》1, 1700052 (2017)。 5 Moser, M. et al. 通过化学设计调控共轭聚合物的电化学诱导体积变化：从理论到器件。Advanced Functional Materials 31, 2100723 (2021)。 6 Fukuda, K., Yu, K. & Someya, T. 柔性有机太阳能电池的未来。Advanced Energy Materials 10, 2000765 (2020)。 7 Ren, H., Chen, J. D., Li, Y. Q. & Tang, J. X. 有机光电探测器及其应用的最新进展。《先进科学》8, 2002418 (2021)。 8 Kosco, J. et al. 有机半导体异质结纳米粒子增强光催化析氢。《自然材料》19, 559-565 (2020)。 9 Gryszel, M. et al. 普遍观察到有机半导体薄膜和胶体晶体可光催化还原氧生成过氧化氢。《美国化学会应用材料与界面》10, 13253-13257 (2018)。 10 Berggren, M., Głowacki, E. D., Simon, D. T., Stavrinidou, E. & Tybrandt, K. 用于神经调控的体内有机生物电子学。《化学评论》122, 4826-4846 (2022)。 11 Ghezzi, D. et al. 聚合物光电子界面可恢复失明大鼠视网膜的光敏感性。《自然·光子学》7, 400-406 (2013)。 12 Francia, S. et al. 聚合物纳米粒子中的光诱导电荷产生可恢复晚期视网膜色素变性大鼠的视觉。《自然·通讯》13, 3677 (2022)。 13 Silverå Ejneby, M. et al. 通过植入式有机光电容器将深红光转换为电刺激，实现周围神经的慢性电刺激。《自然·生物医学工程》6, 741-753 (2022)。 14 Paltrinieri, T. et al. 探究用于光生物电子学的有机半导体光电极中的光电容和光法拉第过程。Advanced Functional Materials 31, 2010116 (2021)。 15 Martino, N. et al. 在功能性生物聚合物界面中进行光热细胞刺激。《科学报告》5, 1-8 (2015)。 16 Di Maria, F., Lodola, F., Zucchetti, E., Benfenati, F. & Lanzani, G. 生命系统中人工光致动器的演进：从平面界面到纳米结构界面。《化学学会评论》47, 4757-4780 (2018)。 17 Hopkins, J. et al. 用于细胞刺激的光活性有机基底：进展与展望。《先进材料技术》4, 1800744 (2019)。

18 Liu, J. et al. 有机光电探测器：材料、结构与挑战。Solar Rrl 4, 2000139 (2020)。 19 Yang, D. & Ma, D. 有机半导体光电探测器的发展：从机理到应用。Advanced optical materials 7, 1800522 (2019)。 20 Wadsworth, A., Hamid, Z., Kosco, J., Gasparini, N. & McCulloch, I. 体异质结在有机光伏、光电探测和光催化应用中的作用。Advanced Materials 32, 2001763 (2020)。 21 Chow, P. C. et al. 具有高增益和线性光响应的双栅有机光晶体管。《自然·通讯》9, 1-8 (2018)。 22 Zhong, Y. et al. 集成光电探测器的有机电化学晶体管，用于高质量光电容积脉搏波信号采集。Advanced Functional Materials, 2211479 (2022)。 23 Hu, J. et al. 用于生物传感的多功能水凝胶混合栅控有机光电化学晶体管。Advanced Functional Materials, 2109046 (2022)。 24 Li, Z. et al. 有机光电化学晶体管检测泪液溶菌酶。Sensors & Diagnostics 1, 294-300 (2022)。 25 Kolodziejczyk, B., Ng, C. H., Strakosas, X., Malliaras, G. G. & Winther-Jensen, B. 基于有机电化学晶体管的光传感器和光逻辑门。Materials Horizons 5, 93-98 (2018)。 26 Yan, Y. et al. 基于全固态有机电化学晶体管、用于光传感和成像的高性能低电压柔性光电探测器阵列。《美国化学会应用材料与界面》11, 20214-20224 (2019)。 27 Koklu, A. et al. 通过纳米抗体功能化有机电化学晶体管实现对流驱动的超快速蛋白质检测。《先进材料》34, 2202972 (2022)。 28 Surgailis, J. et al. 在不含亲水侧链的情况下，n型有机半导体中的混合导电。Advanced Functional Materials, 2010165 (2021)。 29 Druet, V. et al. n型有机电子代谢物传感器的工作机理。Advanced Electronic Materials, 2200065 (2022)。 30 Österholm, A. M., Ponder Jr, J. F., De Keersmaecker, M., Shen, D. E. & Reynolds, J. R. 揭示溶液加工共轭聚合物中的氧化还原性质与电容。Chemistry of Materials 31, 2971-2982 (2019)。 31 Trefz, D. et al. 对n型半导体聚合物P (NDI2OD-T2)及其单体的电化学研究：关于还原行为的新见解。The Journal of Physical Chemistry C 119, 22760-22771 (2015)。 32 Gorenflot, J. et al. 从复合动力学到器件性能：定量评估氟取代聚合物给体在体异质结太阳能电池中的激子解离、电荷分离和提取效率。Advanced Energy Materials 8, 1701678 (2018)。 33 Howard, I. A. & Laquai, F. 用于研究体异质结有机太阳能电池中电荷产生与复合的光学探针。Macromolecular Chemistry and Physics 211, 2063-2070 (2010)。 34 Hendry, E., Schins, J. M., Candeias, L., Siebbeles, L. & Bonn, M. 半导体聚合物中激子和电荷载流子光生的效率。Physical review letters 92, 196601 (2004)。

35 Firdaus, Y. 等. 分子非富勒烯受体中的长程激子扩散。《自然·通讯》11, 5220 (2020)。36 Silva, C. 等. 聚合物半导体中通过两步光激发实现高效激子解离。Physical Review B 64, 125211 (2001)。37 Wen, G. 等. 光伏聚合物 N2200 的基态与激发态特性。RSC advances 11, 20191-20199 (2021)。38 Chung, H. Y. 等. 激子分子内电荷转移特性对聚合物太阳能电池给体/受体界面极化子生成的影响。The Journal of Physical Chemistry C 125, 18352-18361 (2021)。39 Busby, E. 等. 通过给体–受体有机材料中的电荷转移态介导分子内单线态裂变的设计策略。《自然材料》14, 426-433 (2015)。40 Bondarev, I. 等. 一维铜酞菁分子晶格中最低能量弗伦克尔激子与电荷转移激子的混合。Applied Physics Letters 109, 213302 (2016)。41 Ezhilmaran, B. 等. 基于二维材料的肖特基二极管光电探测器应用的最新进展。Journal of Materials Chemistry C 9, 6122-6150 (2021)。42 Schindler, P. 等. 表面光电压诱导的超低功函数材料在热离子能量转换器中的应用。ACS energy letters 4, 2436-2443 (2019)。43 Koklu, A. 等. 集成微流控的n型有机电化学晶体管用于代谢物传感。Sensors and Actuators B: Chemical 329, 129251 (2021)。44 Bernards, D. A. 等. 利用有机电化学晶体管进行酶传感。Journal of Materials Chemistry 18, 116-120 (2008)。45 Moser, M. 等. 通过侧链重新分布提升有机电化学晶体管性能与稳定性的策略。Advanced Materials 32, 2002748 (2020)。46 van De Burgt, Y., Melianas, A., Keene, S. T., Malliaras, G. & Salleo, A. 面向类脑计算的有机电子学。《自然电子学》1, 386-397 (2018)。47 Shao, H. 等. 采用稳定 Zr- CsPbI3 纳米晶体的可重构光电突触晶体管，用于视觉形态计算。Advanced Materials, 2208497 (2023)。48 Koklu, A. 等. 集成纳米多孔膜的微流控有机电化学晶体管用于淀粉样蛋白-β 检测。ACS nano 15, 8130-8141 (2021)。