混合离子-电子导体中的局部多模态动力学及其在有机电化学晶体管运行中的指纹

Shubham Tanwar[1,†,*], Han-Yan Wu[2], Chi-Yuan Yang[2], Ruben Millan-Solsona[1,3,‡], Simone Fabiano[2], Adrica Kyndiah[4,*], Gabriel Gomila[1,3]

[1]纳米尺度生物电表征组，加泰罗尼亚生物工程研究所（IBEC），巴塞罗那科学技术研究所（BIST），Carrer Baldiri i Reixac 11-15，巴塞罗那，08028 西班牙

[†]现地址：意大利理工学院纳米科学与技术中心，Via Rubattino 81，米兰，20134 意大利（*邮箱：shubham.tanwar@iit.it）

[2]有机电子学实验室，科学与技术系（ITN），林雪平大学，北雪平，SE-60174 瑞典

[3]电子与生物医学工程系，巴塞罗那大学，马蒂·伊·弗兰克斯街1号，巴塞罗那，08028，西班牙

[‡]现工作地址：纳米相材料科学中心，橡树岭国家实验室，橡树岭，田纳西州37831，美国

[4]纳米科学与技术中心，意大利理工学院，鲁巴蒂诺街81号，米兰，20134，意大利（*电子邮箱：ad rica.kyndiah@iit.it）

通信请联系：**Shubham Tanwar** 和 **Adrica Kyndiah**

混合离子-电子导体中，可移动离子、电子电荷与聚合物基体之间存在紧密耦合的相互作用，由此产生复杂的多模态响应，涵盖电学、力学和形貌转变。这些材料是有机电化学晶体管（有机电化学晶体管）的基础；此类晶体管将这些相互作用转化为低电压信号放大和传感，应用于生物电子学、神经形态计算和存储器领域。尽管有机电化学晶体管发挥着核心作用，其电流-电压传输特性往往仍以现象学方式处理，因为局部多模态动力学及其与整体器件响应之间的联系尚未明了。在此，我们揭示，转移曲线编码了一系列空间局部化的电化学转变，每种转变都对应电导率、刚度和形貌的独特变化，从根本上将其重新定义为器件内部状态的空间分辨指纹。借助自动化操作态多模态液相扫描介电显微术，我们直接绘制了这些动力学过程，并识别出调控源极、沟道与漏极相互作用的区域特异性电化学阈值。我们发现，局部针尖-样品静电力是表征混合导体中耦合多模态动力学的出色机理观测量。基于物理原理的模型将其与一般材料、界面和几何参数联系起来，从而实现机理解释并提供预测性见解。本研究为探测和理解离子-电子耦合系统中的混合传导提供了一个新框架。

关键词：混合离子-电子导体，有机电化学晶体管，多模态，工作状态，扫描介电显微术，自动化

阐明局部物理化学过程如何产生宏观器件响应，仍是不同材料平台中离子-电子耦合系统面临的一项核心挑战。[1–4] 这一挑战在有机混合离子-电子导体[2] (OMIECs)等多功能材料中尤为突出；在这类材料中，可移动离子、电子载流子与软聚合物基体以紧密耦合的方式相互作用。[5–8] 电化学离子嵌入会驱动电子电荷补偿，改变局部电导率，[9] 同时通过聚合物软化或硬化调节力学性质，[10]并通过质量传输和局部静电相互作用引发形貌重组。[11] 这些多模态响应支撑着从生物电子学[12] 到神经形态计算、[13] 储能[14] 和软体机器人[15] 等领域的应用，[6–8,16] 但也使建立统一机理框架的工作更加复杂。尽管研究人员已利用光学、[17–19] X射线[20–23] 和扫描探针技术[24–28] 广泛表征有机混合离子-电子导体薄膜中的单一电化学转变，[6]这类方法通常只探测单一模态；对于多模态动力学，则不得不依赖对不同样品结构、环境和空间分辨率下结果的比较。[6]这种碎片化会割裂各过程之间的耦合，使人们难以看清它们如何协同作用。因此，要捕捉并阐明内在的多模态动力学，需要一种能够同时分辨电学、力学和形貌变化，同时保留它们自然相互作用并厘清各自独特贡献的探针。[6]由于OMIEC材料的局部多模态动力学尚未得到解析，其与宏观器件功能之间的联系也仍不清楚。[5] 有机电化学晶体管[29] (OECTs)为研究这一联系提供了天然平台，因为其运行直接体现了对OMIEC行为的电化学调控与读出，使其成为新兴技术的关键构建模块。[12,13,30,31] 有机电化学晶体管响应最常用电流-电压（I-V）转移特性来描述，该特性追踪源漏

在漏极电压恒定时，电流是栅极偏压的函数。[16] 与传统场效应晶体管不同，后者的电流-电压响应主要由表面静电学决定，[32,33] 有机电化学晶体管响应则源于此前所述复杂多模态相互作用所产生的涌现行为。然而，转移曲线仍大多停留在现象学层面，通常用于提取基准指标[34]，而非揭示其底层局部掺杂动力学。[5]这一局限也源于无法将从均匀薄膜研究中推断出的见解直接应用于真实器件架构；在真实器件中，电场和离子通量会随空间变化，导致不同区域发生特异性变化。近期的机器学习方法开始利用完整转移曲线形状中蕴含的复杂性，而非仅依赖衍生指标，以提升相关电解质栅控器件的传感性能，[35]这凸显了传统模型忽略了器件行为的关键方面。[36,37] 尽管这些方法在实践中十分有效，但它们提供的机理洞见有限。因此，要全面理解这一问题，就需要建立一个框架，直接解析局部多模态动力学，并将其与工作状态下器件的宏观电流-电压特性联系起来。

在此，我们通过建立一种可探测局部和整体响应的实验-解释框架，应对这些挑战。借助自动化液相多模态扫描介电显微镜（SDM），[33,38,39] 我们直接绘制了工作状态下的有机电化学晶体管在不同栅极和漏极偏压下，空间分辨的电学、力学和形貌动力学图谱。我们采用聚（苯并咪唑并苯并菲咯啉）（BBL）聚合物[40] 作为混合导体模型，其组成均匀性使我们能够直接探测其内禀多模态响应。此外，BBL 是少数能够维持极高掺杂水平的聚合物之一，[41] 因此也使我们能够研究与高电荷载流子密度相关的现象。所得数据揭示了不同模态各异的电压依赖性，表明器件功能源于空间分布动力学的协同演变

（**图 1**），这使传统的单模态解释难以成立。基于物理原理的液相多模态 SDM 等效电路模型，将这些局部模式与源极、沟道和漏极区域中具有特征性的电导率转变联系起来，而这些转变又对应于转移曲线的关键特征，例如其一阶和二阶导数的极值（**图 2**）。这种方法不仅赋予了 I-V 转移曲线形状以机理层面的意义，还揭示了出乎意料的离子依赖行为。例如，与即使是低离子含量的 Milli-Q 水相比，NH_4^+ 掺杂会降低有效界面电容；其原因是在高掺杂水平下溶胀受到抑制（**图3**）。通过将转移曲线重新诠释为局部多模态动力学的机理图谱，我们的研究为连接局部物理化学过程与整体器件行为提供了蓝图，指导对多功能离子-电子耦合系统进行合理分析与设计。

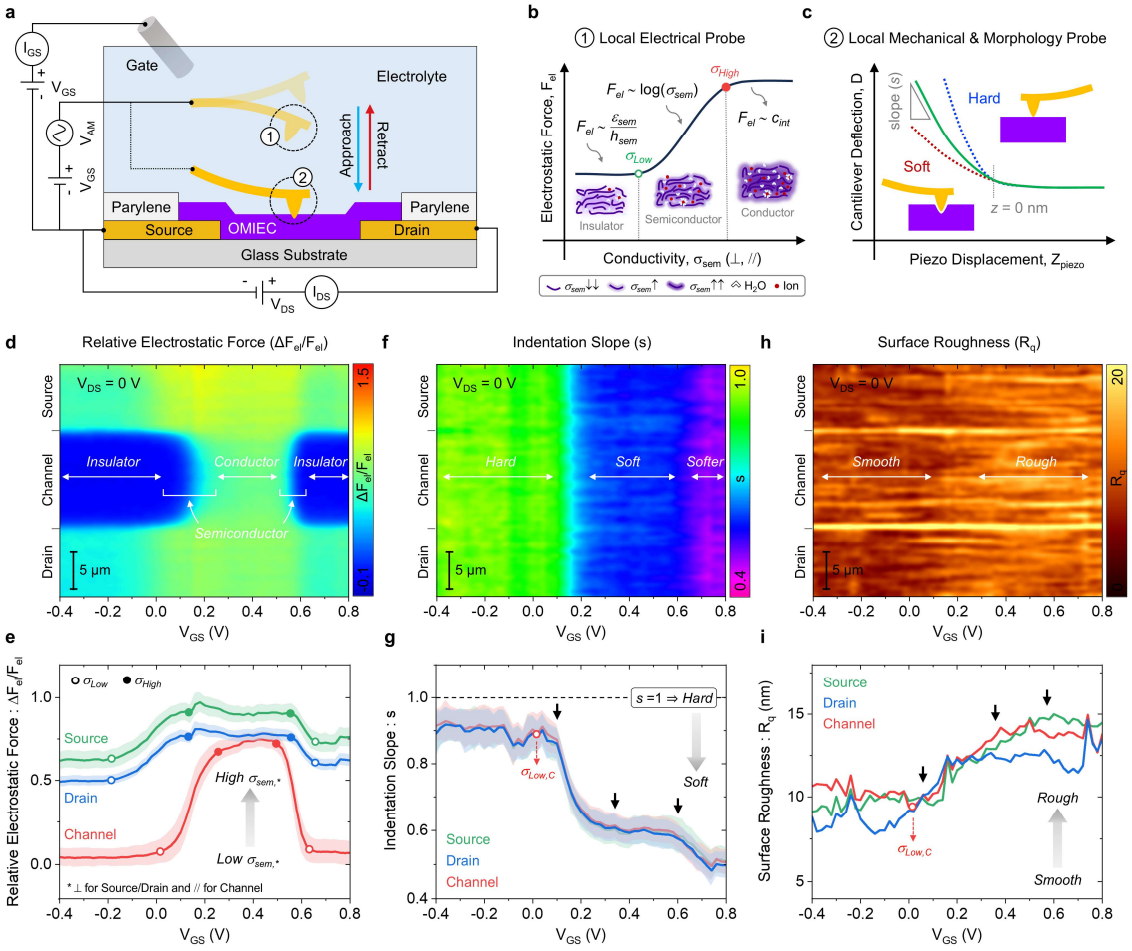


图 1. 多模态探测揭示偏压诱导的离子-电子动力学。a-c，在 10 mM 氯化钠水性电解质中，对运行中的有机电化学晶体管进行液相多模态扫描介电显微镜（SDM）测量的示意图（沟道长度 L = 10 μm，宽度 W = 100 μm）（**a**）。镀金原子力显微镜探针同时充当扫描介电显微镜探针和栅电极，与外部钨电极配合施加 V_{GS}。在接近-回 retract 循环过程中，探针同步测量局部静电力（**b**，对局部电导率敏感）、机械刚度和形貌（**c**，反映聚合物软化和溶胀），从而捕捉耦合离子-电子动力学的局部物理指纹。**d-i**，零漏极偏压下（V_{DS} = 0 V）的栅压依赖空间分辨光谱，以及静电力（**d**,**e**）、机械压入斜率（**f**,**g**）和表面粗糙度（**h**,**i**）的区域平均趋势。区域平均趋势（**e**、**g**、**i**）分别显示源极（绿色）、沟道（红色）和漏极（蓝色）区域，阴影带表示空间变异性（标准差）。在 **e** 中，空心圆和实心圆分别标示局部绝缘体-半导体（σ_{Low}）和半导体-导体（σ_{High}）转变；在 OMIEC 薄膜中，这些转变分别与源极/漏极中的横向传导和沟道中的侧向传导相关。**h** 和 **i** 中的箭头表示偏压驱动的机械

刚度（从硬到软）和表面形貌（从光滑到粗糙）的变化。**d-i** 各图共同展示了多模态映射如何解析电化学栅控下耦合的电学、力学和形貌响应。其他实验参数：静电力由载波信号产生，频率为 f_{el} = 115 MHz（以 f_{mod} = 10kHz 调制，V_{ac} = 1 VPP）。针尖-样品抬升距离为 Z_{lift} = 100 nm、参考距离为 Z_{ref} = 1800 nm 时，绘制相对静电力变化（$\Delta F_{el}/F_{el}$）。在每个栅极偏压下采集空间分辨图像（64 × 12 像素，覆盖 30 × 5.625 μm^2），并用于重建光谱。测得的悬臂梁性质：弹簧常数 k = 1.20 N/m，偏转灵敏度 s_0 = 24.19 nm/V，共振频率 f_{res} = 36.45 kHz。实验装置、信号来源和数据分析流程的详情请参阅方法。

多模态探测揭示偏压诱导的离子-电子动力学

混合离子-电子导体依赖空间分布式掺杂过程，但这些过程在工作器件中如何展开，以及如何反映在各种物理观测量上，仍未得到阐明。为研究器件从纳米尺度到微米尺度范围内的这一现象，我们采用了最先进的 n 型积累模式 BBL 有机电化学晶体管，其器件结构为传统器件架构（沟道长度L = 10 μm，宽度W = 20 μm 或 100 μm），如**图 S1a**中的光学图像和 AFM 图像所示。观察到 BBL 聚合物显著的电化学诱导溶胀后，多模态表征的必要性便在实验中显而易见。通过 AFM 直接测量厚度发现，聚合物在干燥状态下的厚度为 ~25 nm，在 10 mM 氯化钠电解质中被动水合后增至 ~36 nm，并在施加栅极偏压时进一步溶胀至 ~80 nm（**图 S1b,c**）。厚度增加超过三倍这一显著体积变化 表明，离子和电解质进入所导致的形貌演化及相关机械软化，与电化学掺杂过程密切相关，因此必须与电学行为一并探测。[10]

为探究器件运行期间的这些集体动力学，我们开发了一种自动化[38]操作态多模态扫描探针技术（示意图见**图 1a**，详细说明见方法部分“操作态液体中扫描介电

显微镜术”），可在水性电解质中同步实现纳米尺度映射：通过静电力测量局部电学性质（**图1b**），通过悬臂梁压入测量力学性质（**图1c**），并通过悬臂偏转测量表面形貌。静电力信号主要反映局部介电响应，而该响应受测量频率下半导体电导率的显著影响；[33,39] 其原理类似于交流阻抗测量，但空间分辨率和灵敏度高得多（图 1b）。悬臂梁压入可探测离子吸收过程中局部聚合物软化（图 1c），悬臂偏转则追踪与局部溶胀和微观结构重组相关的形貌变化。这些信号变化趋势的具体表现将在后续章节中通过全面的多模态测量和建模加以考察。综合来看，这些映射为电化学栅控期间的掺杂过程提供了直接的物理指纹。我们首先在受控栅极偏压下对一台原始器件进行了测量（V_{GS} 从 -0.4 V 以 20 mV 的步长变化至 +0.8 V，共包含 61 个偏压点，涵盖从低到极高的掺杂水平），同时漏极电压为零（V_{DS}= 0 V）。在每个固定偏压点，我们从一个具有代表性的器件区域采集多模态映射，随后将其汇总为谱，以追踪其随V_{GS} 的变化（数据汇总过程见**图 S1d**）。该成像序列中采集的典型悬臂梁接近曲线见**图 S2**，展示了V_{GS} 如何以非平凡的方式影响曲线。初始测量采用零漏极偏压，以消除横向电场梯度，从而直接观察栅极诱导掺杂如何沿源极-沟道-漏极轴横向演变。

随着栅极电压升高至更正的V_{GS}，我们观察到一系列不同的状态区间，每个区间都反映了静电（**图 1d**、**e**）、机械（**图 1f**、**g**）和形貌信号（**图 1h**、**i**）中复杂的偏压依赖演化。起初，聚合物在静电上呈惰性、机械上坚硬且形貌平滑，这与

未掺杂绝缘态一致。当超过局部阈值电压（对应于图 1e 中记为σ_{Low} 的电导率）后，静电力急剧增加，表明随着可移动电荷载流子开始屏蔽交流探测场，体电导率开始出现。σ_{Low}转变标志着部分掺杂半导体态的出现。随着聚合物发生电化学掺杂，其机械性能开始软化（图 1g），表面形貌也变得粗糙（图 1i），显示出活性离子（$Na^{+}\cdot H_2O$）的吸收和材料重组。在中等栅极电压下（图 1e 中 σ_{High} 点之间），形成了机械稳定且导电的状态，并呈现出一个平台，此时离子-电子动力学似乎已达到平衡。然而，在更高的栅极电压下（$V_{GS} > 0.6$ V），三种模态再次发生演化：静电力（即电导率）下降，而机械软化和粗糙度持续增加。在更高V_{GS} 下观察到的电导率下降表明过度掺杂态开始出现，此时不断增加的形貌无序和电荷载流子之间的库仑相互作用降低了其迁移率。[42] 这种在高掺杂水平下出现的电导率崩塌，此前曾通过I_{DS} 随V_{GS} 增加而下降推断出来，并被描述为反双极性行为，[41] 如今借助我们的多模态方法，通过空间映射的多物理过程得到了直接解析。

为解读这些测量结果，我们建立了一个具有物理基础的探针-电解质-器件系统等效电路模型（详情请参见图 S3 以及 方法 部分“电解质栅控晶体管液相扫描介电显微镜的等效电路模型”）。该模型将测得的静电力与关键材料参数联系起来，包括局部半导体电导率（σ_{sem}）、反映体相离子-电子耦合的有效界面电容（c_{int}）、半导体介电常数（ε_{sem}）以及电化学膨胀（h_{sem}），从而阐明不同掺杂区域如何形成（其影响的可视化总结见图 1b）。该模型确定了面外介电响应、面内传导和离子-电子屏蔽主导探针-样品相互作用的条件。由于该模型完全建立在

一般材料参数、界面参数和几何参数之上，因此为理解混合离子-电子导体中的局部响应提供了具有广泛适用性的解释框架。

从扫描介电显微镜探针的角度来看，该模型在每个器件区域中确定了两个特征性的局部电导率阈值（σ_{Low} 和 σ_{High}，见图1b），可直观地理解为局部的绝缘体到半导体和半导体到导体转变（见图1b）。我们将这些阈值统称为 $\sigma_{\boldsymbol{T}} = (\sigma_{Low,\ \boldsymbol{T}},\ \sigma_{High,\ \boldsymbol{T}})$，其中$\mathbf{T} \in \{S, C, D\}$分别对应源极、沟道和漏极区域；相同的记法也用于表示这些转变发生时对应的栅极电压。在实验中，这些阈值表现为静电力响应中的拐点（图1e）：σ_{Low} 表示对局部电导率开始产生敏感性的点，而 σ_{High} 表示开始饱和的点。正如方法部分所详述，这种 S 形响应自然源于电导率控制的电动力学过程，具体包括介电弛豫、麦克斯韦-瓦格纳极化，以及探针-样品系统内的电压分配，由此形成三个由电导率界定的区域（电介质、耗散型半导体和有效金属态）。尽管电导率阈值的数值取决于材料，但其基本区域结构及由此产生的 S 形行为具有普遍性，原则上也适用于其他混合导体，包括 p 型和双极性系统，不过本文未对这些系统进行实验验证。

在本研究的基于BBL的有机电化学晶体管中，完整的测量响应呈倒U形，由前后相接的两个此类S形曲线段组成：先上升（图1e中的 $-0.4\ V \le V_{GS} \le +0.4\ V$），随后在更高栅极电压下下降（图1e中的 $+0.4\ V \le V_{GS} \le +0.8\ V$）。第二个S形曲线段的出现反映了BBL能够维持高掺杂水平，使我们得以探测在电化学稳定性有限的

材料中无法达到的高载流子密度区间。这两个曲线段的电导率相近，但呈现出机械和形貌特征各异的低掺杂与高掺杂区域，如图1g和图1i所示。σ_T 转变的确切物理本质将在方法中详细讨论。重要的是，这些转变具有各向异性，反映了探针交流电场相对于样品的取向。在源极和漏极区域，电场主要沿垂直方向耦合，因此观测到的转变反映了面外 （记作“⊥”）导电的变化。相比之下，在沟道内，绝缘衬底会使电场转向横向，从而使这些转变能够探测沿沟道轴的面内（记作“//”）导电。[33,43] 这种转变灵敏度的空间各向异性与工作偏压下电流从源极流向漏极的方向相一致，使局部定义的σ_T 转变能够直接对应宏观电流-电压传输特性。

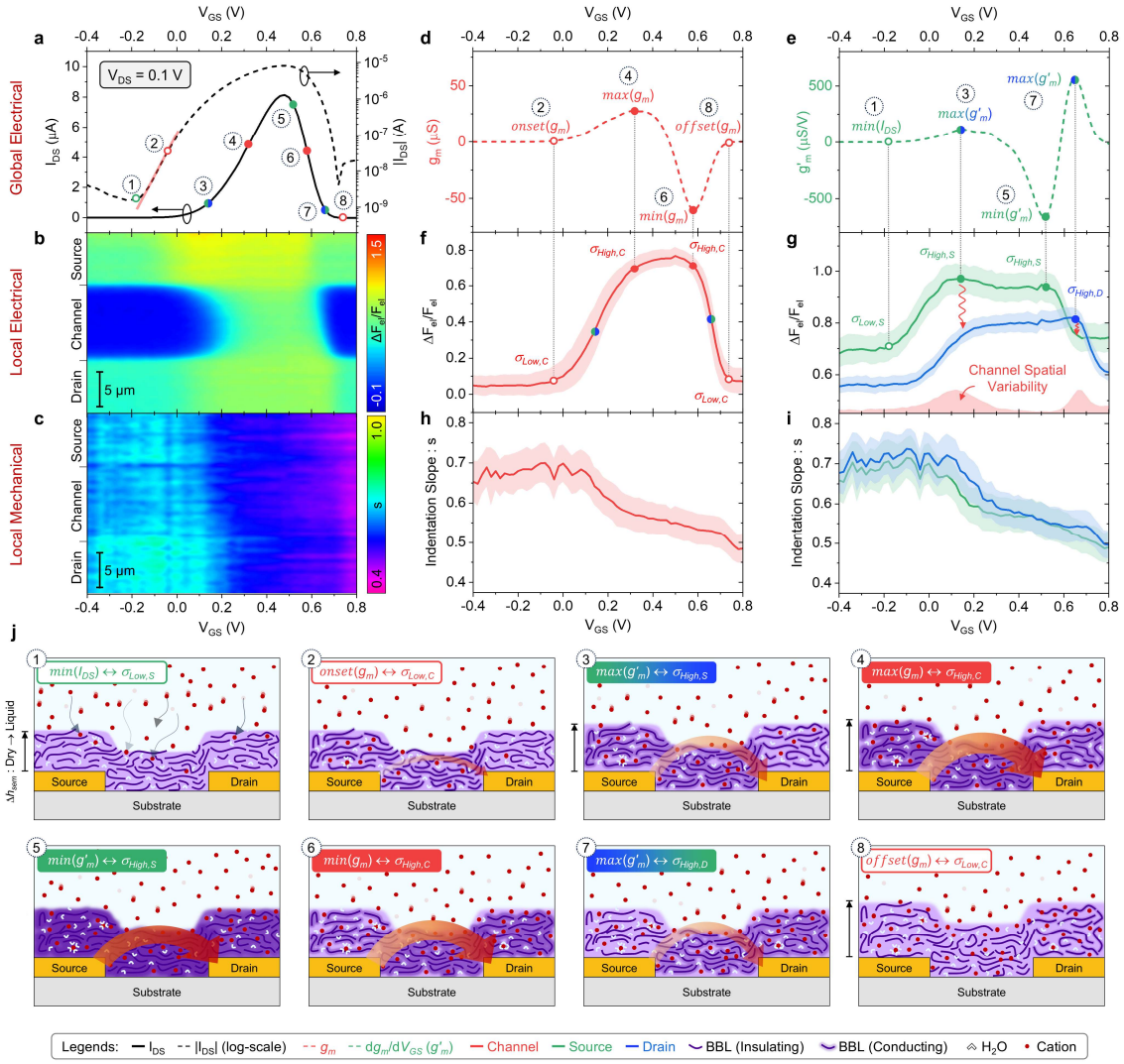


图 2. 有机电化学晶体管转移特性中空间分辨掺杂动力学的指纹。a，在V_{DS} = 0.1 V 下，漏极电流（I_{DS}）随栅极电压（V_{GS}）变化的转移曲线，以线性（黑色实线）和半对数（黑色虚线）尺度显示，根据多模态映射期间采集的I_{DS}与时间轨迹重建。**b**、**c**，相应的栅压依赖空间分辨静电力（**b**）和机械压入斜率（**c**）光谱。**d**、**e**，转移曲线的一阶导数（**d**，跨导g_m）和二阶导数（**e**，dg_m/dV_{GS} 或g'_m），对应于**a**中的转移曲线；关键工作点（极小值/极大值）通过垂直虚线与相应的局域物理状态（σ 点）相连。**f-i**，沟道（红色）、源极（绿色）和漏极（蓝色）区域的静电力（**f**、**g**）及压入斜率（**h**、**i**）的区域平均趋势。阴影带表示空间变异性（标准差）；在**g**中叠加显示沟道的变异性，以突出其与**e**中正曲率点的相关性。在**g**中，波浪箭头标示沟道控制在源极和漏极之间转移的点。**j**，示意图展示**a**中标记的八个关键工作点处的局域物理状态，并将全局电学

对空间掺杂动力学的响应：(1) 横向传导开始（$\sigma_{sem,\perp}$），载流子呈指数上升（I_{DS} 最小值）；(2) 沟道形成（红色箭头），引发 g_m ($\sigma_{sem,//}$) 上升，并标志着器件开启电压；(3) g'_m 曲率达到峰值，对应最大空间异质性，此时源极和漏极争夺沟道控制权；(4) 沟道完全形成，g_m 达到峰值；(5) g'_m 曲率达到负峰值，这与高掺杂导致源极迁移率损失有关，并造成有效的源漏角色反转；(6) g_m 达到负峰值，与（4）相对应，但角色反转；(7) g'_m 达到峰值，与（3）相对应，但角色反转；(8) 过度掺杂使沟道电导率骤降，并转变为软绝缘态。其他实验参数同图 1。

指纹 有机电化学晶体管转移特性中的空间分辨掺杂动力学指纹

施加非零V_{DS} 会在器件中产生空间变化的横向电场，[33]该电场会调制局部有效栅极电势，并改变沿源极-沟道-漏极轴向的掺杂动力学。横向电场驱动可移动电荷载流子从源极移向漏极，从而产生随V_{GS}变化的源漏电流（I_{DS}），形成特征转移曲线（V_{DS} = 0为 1 V 时见**图 2a**）。该转移曲线是根据多模态映射过程中在不同V_{GS} 和固定V_{DS} 条件下采集的I_{DS} 随时间变化的轨迹重建得到的（见**图 S4**）。在这些I_{DS} 随时间变化的轨迹中，漏极电流保持相对稳定，这证实扫描介电显微镜探针不会显著扰动器件整体行为。相关多模态测量显示，V_{DS} 打破了器件最初的均匀响应，并使静电响应（**图 2b**）和机械响应（**图2c**）均呈现空间变异性。这分别反映了可移动电子载流子和离子物种的非均匀分布；随着V_{DS} 增大，这种非均匀性愈发显著（不同V_{DS} 值下的测量结果见**图 S5**，数值范围为 0.2 V 至 0.5 V，步进为 0.1 V）。观测到的空间调制直接证明，电子与离子电荷分布的耦合演变塑造了工作中器件的电化学势景观。[37] 与静电势不同，电化学势同时包含电学和化学贡献，因此是电荷传输和有机电化学晶体管中局部转变的主要驱动力。

电学和化学贡献，因此它是有机电化学晶体管中电荷传输和局部转变的主要驱动力。

通过局部映射，我们可以轻松识别此前定义的、与电导率转变相关的各区域特征V_{GS} σ_T 。了解这些区域特定的阈值 后，我们便能确定器件的哪些部分处于绝缘、半导体或导电状态，进而识别在任一给定工作点主导整体器件响应的区域。由此自然引出一个问题：能否仅从转移曲线推断这些区域特定的V_{GS} 值？如果可以，这将为直接依据全局电流-电压特性来机理解释局域器件动力学提供途径，并以空间分辨测量独有的洞见为基础。这种局部与全局的对应关系尤为重要，因为目前的有机混合离子-电子导体物理模型尚未涵盖所有相关模式和效应，包括将源极和漏极上垂直导电与沿沟道的水平导电耦合起来的传输各向异性，以及如本文所述这些因素在整个器件结构中的相互作用。尽管我们的框架能够充分解释源极、沟道和漏极区域的局部行为，但目前尚无整合这些区域并预测完整转移曲线形状的综合模型。在缺乏全面的局部到全局理论框架的情况下，我们旨在通过经验方法识别偏压依赖的空间分辨内部状态（见**图 S6**）如何演变并共同塑造全局传输特性的规律，从而深入理解有机电化学晶体管的运行多尺度机制。

从数学角度看，转移曲线形状可通过其斜率（跨导g_m，**图 2d**）和曲率（跨导导数dg_m/dV_{GS} 或g'_m，**图 2e**）来表征。跨导反映沟道电流对栅极调制的响应灵敏度，而其导数则突出显示这种灵敏度加速或减弱的位置。我们观察到，这些量的极值点与特定区域的 σ_T

电导率转变紧密且唯一地对应，这些转变是在局部静电力响应中识别出的（**图 2f**，**g**），如图 2d-g 中的竖直虚线所示，表明局部状态转变与转移曲线演变之间存在直接的物理联系。这些相关性在各项测量中均一致出现（见图 S5）。

g_m首次开始上升时，纵向沟道电导率（$\sigma_{sem,//}$）达到明显程度，首次允许相当大的 I_{DS} 流通过；这发生在沟道超过其 $\sigma_{Low,C}$ 阈值时，从而为器件开启或阈值电压提供了具有物理依据的定义。g_m 达到最大值时，对应着向 $\sigma_{High,C}$的转变，此时纵向沟道已完全形成（见图 2d,f 中的竖直虚线）。转移曲线的形状进一步体现了源极和漏极区域在控制沟道形成过程中的相互作用（见图 2e,g 中的竖直虚线）。源极处于 $\sigma_{Low,S}$ 状态时，对应 I_{DS} 的最低点，标志着 OMIEC 薄膜中横向电导率（$\sigma_{sem,\perp}$）开始上升。曲率为正的点（g'_m）呈现混合特征，反映了源极和漏极在设定沿沟道分布的电化学势时的竞争。因此，沟道在这些曲率极大值处表现出最高的空间变异性（见图 2g 中叠加的沟道静电力标准差）。观察到两个这样的极大值：一个位于低掺杂区，与源极处的 $\sigma_{High,S}$ 相关；随着 V_{GS} 增大，沟道控制权逐渐转向漏极（图 2g 中以波浪箭头标示）；另一个位于高掺杂区，与漏极处的 $\sigma_{High,D}$ 相关；随着 V_{GS} 增大，控制权逐渐转向源极（图 2g 中也以波浪箭头标示）。相比之下，曲率为负的点对应于高掺杂区源极的 $\sigma_{High,S}$ 状态。这种相关性表明，反双极性特性——即 I_{DS} 随 V_{GS}增大先升后降，从而产生负曲率——源于非对称局部电导率崩塌。在高栅极电压下，源极过度掺杂会通过库仑相互作用降低载流子迁移率，[42] 从而减小静电力

并使导电通路向漏极偏移。这种动力学有效地逆转了源极和漏极的作用，使漏极比源极更具导电性，从而在其他方面为 n 型器件的情况下，呈现出类似 p 型输运的行为。[42] g'_m 的极小值捕捉到了这种作用逆转，表明转移曲线的曲率具有直接的物理含义。总体而言，如图 2a 所示，绝缘体到半导体（空心彩色圆形符号）和半导体到导体（实心彩色圆形符号）转变在源极、沟道和漏极之间呈现出的有序排列，揭示了局部电化学动力学中涌现出的全局结构。这种沿转移曲线有序重叠的转变表明，宏观器件运行源于各区域特定转变的协同作用，而非空间平均行为。

同步获取的力学测量结果补充了这一解释。离子吸收会逐渐软化聚合物，在 g_m 峰附近达到饱和，并在开始过度掺杂后继续演变（**图 2h**）。由于施加了 V_{DS} = 0.1 V 偏置电压，源极和漏极上的力学信号在不同的 V_{GS} 下开始出现（**图 2i**）。在 V_{GS} > 0.7 V 时，总电导率骤降与显著的聚合物软化同时发生（图 2c 中紫色区域），进一步证实形貌无序会扰乱电荷传输。然而，这种高掺杂时软化程度的增加对所涉及的离子物种十分敏感，正如下文将讨论的 NH_4^+ 掺杂未出现额外溶胀所表明的那样。

除这些渐变趋势之外，我们还观察到，在高V_{DS}下靠近$\sigma_{High,\ C}$ 点的位置会发生突然而剧烈且空间范围广泛的变化，并与g_m 峰值相 coinciding（例如，见图 S5b 中V_{DS} = 0.3 V 的情况）。这一突变类似于聚合物物理状态的类相变，其电学和机械响应均证实了这一点。这种类相变可能源于新兴的集体效应，可能包括离子拥挤和空间位阻约束，[44] 以及电解质-聚合物

界面处的离子-电子关联重排；只有达到临界局部电场或电荷密度后，这些过程在能量上才变得有利，例如在g_m峰值条件下。[45] 尽管其确切起源和微观机制仍有待阐明，但我们的观察表明，特征性的σ_T阈值充当了临界点，在这些临界点上，材料会发生快速重组，以缓解累积的电化学应力。

综上，这些空间指纹构建了一个机理框架，其中 OECT 转移曲线（图 2a）作为局部电化学转变的独特图谱，从而能够在物理基础上理解器件运行，如**图 2j**所示。与此同时，这类局部测量还有助于解释 BBL 有机电化学晶体管所呈现的独特类二极管[46] 输出特性（在固定V_{GS}下的I_{DS} vsV_{DS} 曲线）；在高掺杂区（**图 S7**）中，随着V_{GS}增加，这些特性向更高的V_{DS}方向移动。接下来，我们将通过对转移曲线的机理解释，分析离子对掺杂动力学的特异性影响，并同时通过局部多模态测量对其进行验证。

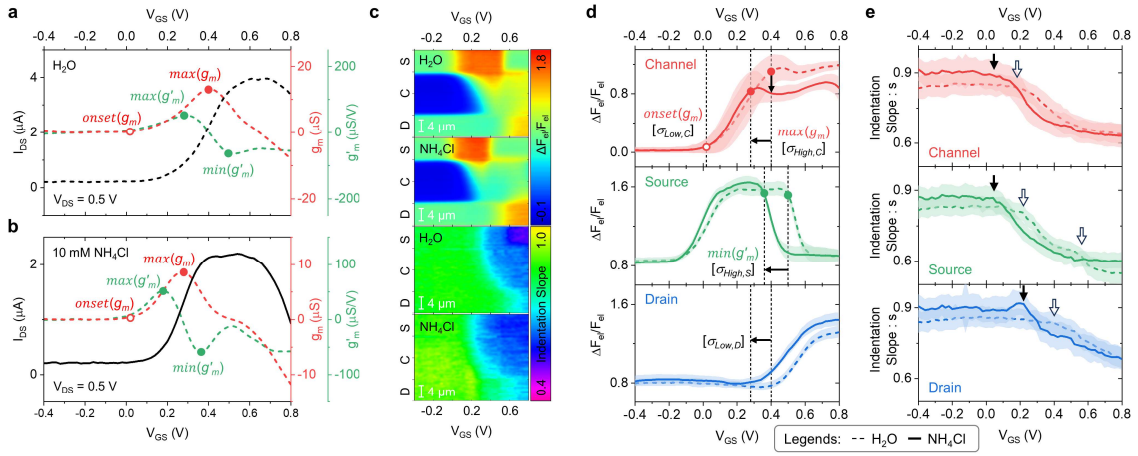


图3. 通过转移曲线形状揭示离子特异性调制的掺杂动力学。a、b，在V_{DS} = 0.5 V 下运行的有机电化学晶体管（沟道长度 L = 10 μm，宽度 W =20 μm）分别在 Milli-Q 水（a，黑色虚线）和 10 mM NH_4Cl 电解质（b，黑色实线）中的重构转移曲线，以及一阶（g_m，红色虚线）和二阶（g'_m，绿色虚线）导数。g_m 和 g'_m 的极小值和极大值的偏移（与局部 σ_T点相关）可用于比较不同电解质中的掺杂动力学。NH_4Cl 中 g'_m 极值（σ_{High}、S）更早出现，表明聚合物掺杂速度更快；而 g_m 峰值（σ_{High}、C）降低，则表明有效界面电容更低。c-e，多模态测量证实了 a 和 b 中观察到的趋势。c，两种电解质的栅极依赖静电力（上）和压入斜率（下）光谱。d、e，从 c 中提取的沟道（红色）、源极（绿色）和漏极（蓝色）的区域平均趋势，分别对应静电力（d）和压入斜率（e）。阴影带表示各区域内的空间变异性（标准差）；e 中的箭头（空心：Milli-Q 水；实心：NH_4Cl）突出显示了依赖电解质的力学响应偏移。光谱与平均结果共同展示了空间分辨掺杂动力学及其对离子环境的依赖性。其他实验参数：静电力由频率为 f_{el} = 105 MHz 的载波信号产生（以 f_{mod} = 10 kHz 调制，V_{ac} = 2 VPP）。相对静电力变化（$\Delta F_{el}/F_{el}$）针对针尖-样品抬升距离 Z_{lift} = 100 nm、参考距离 Z_{ref} = 1800 nm 进行绘制。在每个栅极偏压下采集空间分辨图像（60 × 10 像素，覆盖 26 ×4.33 μm^2），并用于重构光谱。测得的悬臂梁性质：弹簧常数 k = 0.9 N/m、偏转灵敏度 s_0 = 32.68 nm/V，以及共振频率 f_{res} = 31.29 kHz。

Ion通过转移曲线形状揭示的-特异性掺杂动力学调制

电解质中离子的化学身份在决定器件运行方面起着关键作用，因为它决定了有机混合离子-电子导体在 σ_T 状态之间转换的方式和时机。在 BBL聚合物中，比较含铵离子（NH_4^+）的电解质与缺乏离子的 Milli-Q 水中的器件响应时，这种化学影响尤为显著（**图3**）。乍看之下，这两种环境都支持常规的 I_{DS} 调制与 V_{GS}（**图 3a，b**）。两种情况下，g_m 均在相同的 V_{GS}下开始，表明沟道形成的电导率阈值相近（$\sigma_{Low,\ C}$）。然而，尽管 NH_4Cl 中离子丰富，其最大 I_{DS} 仍比缺乏离子的 Milli-Q 水中低一半，这表明离子进入与电荷传输之间存在更微妙的相互作用。

通过 σ_T 转换来解读转移曲线，可以化解这一表面矛盾。NH_4Cl 中栅极电压窗口变窄，即从起始点（$\sigma_{Low,\ C}$）到峰值 g_m （$\sigma_{High,\ C}$）之间的窗口缩小，反映出在 V_{GS}作用下完全形成的沟道更快形成，同时高掺杂态下源极迁移率损失也更早出现（g'_m 极小值 = $\sigma_{High,\ S}$）。一旦沟道超过其高电导率阈值（$\sigma_{High,\ C}$ = 峰值 g_m），器件便进入一种局部响应主要由有效Stern界面电容支配的状态，该电容代表体相离子-电子耦合（参见图 1b 和图 S3c,f，了解 c_{int} 对高电导率下静电力响应的影响）。因此，NH_4Cl 中峰值电流降低表明该电容有所减小。另一方面，缺乏离子的 Milli-Q 水对应更高的 c_{int}，这表明差异源于 NH_4^+ 离子的化学身份及其与聚合物的界面行为。

局部多模态测量进一步支持了这一解释（**图3c-e**）。在高 V_{GS} 的 NH_4Cl 中，沟道静电力的平台降低，证实 c_{int} 减小（图 3d，上图）。源极上倒U形静电力响应范围变窄

（图 3d，中图），再结合漏极响应的变化（图 3d，下图），表明随着V_{GS}增加，电导状态转变加快，这与离子更早进入相符（图 3e）。然而，与氯化钠或 Milli-Q 水中的情况不同，尽管源区进入了静电过掺杂状态，在 NH_4Cl 中，高V_{GS} 下源区并未出现额外的机械软化。在 Milli-Q 水中，高栅极偏压下源极上出现明显的软化特征，在力学谱中表现为紫色区域（图3c；另见图 3e 中$V_{GS} > 0.5$ V 时源极的绿色曲线），而 NH_4Cl 中则没有这一特征。在沟道和漏极区域，由于施加了漏极偏压，高V_{GS} 下静电力并未降低，表明这些区域未进入过度掺杂状态。尽管掺杂程度很深，NH_4Cl 中源极上仍未出现机械响应，这意味着通常伴随电导率崩塌的形貌无序受到了抑制。因此，NH_4^+ 掺杂似乎绕过了通常会导致体积膨胀的机械过掺杂转变。体积膨胀受限使 c_{int} 减小，并指向一种不同的聚合物–离子相互作用模式。此外，机械转变的起始并不总是与电学转变的起始相吻合，这表明二者虽在机理上相关，却受不同阈值和不同物理限制支配。最后，在反向V_{GS} 扫描期间获取的多模态测量表明，Milli-Q 水中的额外聚合物软化是可逆的（**图 S8**），这说明 BBL聚合物能够轻易从过度掺杂态恢复，体现出其良好的稳定性。

综合来看，这些特征表明，NH_4^+ 在重塑器件的电学和力学特性方面具有化学特异性作用。NH_4^+ 能够与BBL聚合物中的羰基和氮基团形成氢键，这可能有助于在V_{GS} 增大时迅速补偿电子电荷中的离子。[41] 与此同时，高掺杂下未出现机械软化，且c_{int} 降低，这表明这些相互作用可能

限制体积溶胀，或许是通过提高聚合物基体局部区域的刚性来实现的。[10]这些发现揭示了一项更广泛的原理：电解质化学与聚合物设计相结合，能够有力地调控有机混合离子-电子导体的功能响应。

结论

我们提出了一种多模态工作态框架，可直接揭示混合离子-电子导体在晶体管运行期间的内部物理动态，并将这些局部过程与有机电化学晶体管的整体响应联系起来。以基于BBL的有机电化学晶体管为模型系统，我们发现，在电化学掺杂作用下，局部电导率转变、力学响应和形貌重组会同步出现，并以空间结构化的方式在源极、沟道和漏极之间演变。这些偏压依赖的内部状态构成动态电化学景观，其演变直接体现在宏观转移特性中。

这一方法的核心是测得的局部针尖-样品静电力。该力通过感知离子-电子耦合、传输路径和介电屏蔽在工作条件下的演变，作为内禀多模态动力学的机理描述符，同时也得到机械和形貌响应的印证。借助基于物理原理的等效电路模型，我们证明，这种力能够定量反映关键的材料和几何参数，包括界面电容、传输各向异性、薄膜厚度和介电响应，并能区分源极和漏极上方的垂直传输与沿沟道的横向传输。由此，局部静电力成为一种统一的可观测量，整合活性材料中的电学、机械和形貌状态变化。

通过将这些空间分辨内部状态与全局转移特性相关联，我们建立了局部区域特异性电导转变与跨导及其电压导数特征之间的直接对应关系。即使没有完整的局部到全局器件模型，这也能将转移曲线转化为器件内部物理状态的电压分辨指纹。建立这种局部到全局的对应关系后，还可据此预测局部材料、界面或离子条件的变化将如何体现为全局器件响应。

虽然本文展示的是基于BBL的有机电化学晶体管，但这一框架具有普适性，也适用于其他混合导体。尽管这些材料的离子特异性、传输各向异性和界面效应可能有所不同，仍可采用相同的实验与分析策略进行探究。总之，本研究不仅为研究混合导体中的多模态内部动力学提供了实验手段，也建立了一个清晰的框架，用于理解这些动力学如何共同塑造宏观器件行为，从而超越传统的现象学描述，转向基于物理机制的器件运行理解。这为离子-电子耦合系统的理性分析与设计奠定了基础。

参考文献

[1] A. Sood、A. D. Poletayev、D. A. Cogswell、P. M. Csernica、J. T. Mefford、D. Fraggedakis、M. F. Toney、A. M. Lindenberg、M. Z. Bazant、W. C. Chueh,《*Nature Reviews Materials*》2021，*6*，847。[2] B. D. Paulsen、K. Tybrandt、E. Stavrinidou、J. Rivnay,《*Nature Materials*》2020，*19*，13。[3] A. J. Merryweather、C. Schnedermann、Q. Jacquet、C. P. Grey、A. Rao,《自然》2021，*594*，522。[4] E. H. Balaguera、J. Bisquert, *Small* 2025，*21*，2409534。[5] M. Berggren、G. G. Malliaras, *Science* 2019，*364*，233。[6] R. Wu、M. Matta、B. D. Paulsen、J. Rivnay,《*Chemical Reviews*》2022，*122*，4493。

[7] X. Wang、X. Yang、J. Mei、K. Zhao，Appl Mech Rev 2025，77，DOI 10.1115/1.4068298。[8] S. Fabiano、L. Flagg、T. C. Hidalgo Castillo、S. Inal、L. G. Kaake、L. V. Kayser、S. T. Keene、S. Ludwigs、C. Muller、B. M. Savoie、B. Lüssem、J. L. Lutkenhaus、M. Matta、D. Meli、S. N. Patel、B. D. Paulsen、J. Rivnay、J. Surgailis，J Mater Chem C Mater 2023，11，14527。[9] L. Xiang、Z. He、C. Yan、Y. Zhao、Z. Li、L. Jia、Z. Jiang、X. Dai、V. Lemaur、Y. Ma、L. Liu、Q. Meng、Y. Zou、D. Beljonne、F. Zhang、D. Zhang、C. Di、D. Zhu，Nat Nanotechnol 2024，19，1122。[10] S. H. K. Paleti、Y. Kim、J. Kimpel、M. Craighero、S. Haraguchi、C. Müller，Chem Soc Rev 2024，53，1702。[11] X. Yang、H. Sun、X. He、K. Zhao，Macromolecules 2025，58，45。[12] F. Torricelli、D. Z. Adrahtas、Z. Bao、M. Berggren、F. Biscarini、A. Bonfiglio、C. A. Bortolotti、C. D. Frisbie、E. Macchia、G. G. Malliaras、I. McCulloch、M. Moser、T.-Q. Nguyen、R. M. Owens、A. Salleo、A. Spanu、L. Torsi，Nature Reviews Methods Primers 2021，1，66。[13] P. C. Harikesh、D. Tu、S. Fabiano，Nat Electron 2024，7，525。[14] D. Moia、A. Giovannitti、A. A. Szumska、I. P. Maria、E. Rezasoltani、M. Sachs、M. Schnurr、P. R. F. Barnes、I. McCulloch、J. Nelson，Energy Environ Sci 2019，12，1349。[15] C. Dong、A. Carnicer-Lombarte、F. Bonafè、B. Huang、S. Middya、A. Jin、X. Tao、S. Han、M. Bance、D. G. Barone、B. Fraboni、G. G. Malliaras，Nat Mater 2024，23，969。[16] D. Ohayon、V. Druet、S. Inal，Chem Soc Rev 2023，52，1001。[17] J. Guo、S. E. Chen、R. Giridharagopal、C. G. Bischak、J. W. Onorato、K. Yan、Z. Shen、C.-Z. Li、C. K. Luscombe、D. S. Ginger，Nat Mater 2024，23，656。[18] S. T. Keene、J. E. M. Laulainen、R. Pandya、M. Moser、C. Schnedermann、P. A. Midgley、I. McCulloch、A. Rao、G. G. Malliaras，Nat Mater 2023，22，1121。[19] L. Chen、Y. Ma、P. Guo，J Chem Phys 2025，163，30901。[20] J. Guo、L. Q. Flagg、D. K. Tran、S. E. Chen、R. Li、N. B. Kolhe、R. Giridharagopal、S. A. Jenekhe、L. J. Richter、D. S. Ginger，J Am Chem Soc 2023，145，1866。[21] B. D. Paulsen、A. Giovannitti、R. Wu、J. Strzalka、Q. Zhang、J. Rivnay、C. J. Takacs，Small 2021，17，2103213。[22] R. Wu、D. Meli、J. Strzalka、S. Narayanan、Q. Zhang、B. D. Paulsen、J. Rivnay、C. J. Takacs，Nat Mater 2024，23，648。

[23] L. Q. Flagg, L. E. Asselta, N. D'Antona, T. Nicolini, N. Stingelin, J. W. Onorato, C. K. Luscombe, R. Li, L. J. Richter, ACS应用材料与界面 2022, 14, 29052.[24] F. Bonafè, M. Bazzani, B. Fraboni, T. Cramer, 自然·通讯 2025, 16, 2499.[25] F. Bonafè, C. Dong, G. G. Malliaras, T. Cramer, B. Fraboni, ACS应用材料与界面 2024, 16, 36727.[26] R. Giridharagopal, L. Q. Flagg, J. S. Harrison, M. E. Ziffer, J. Onorato, C. K. Luscombe, D. S. Ginger, Nat Mater 2017, 16, 737.[27] S. Benaglia, S. Drakopoulou, F. Biscarini, R. Garcia, 纳米尺度 2022, 14, 14146.[28] F. Mariani, F. Conzuelo, T. Cramer, I. Gualandi, L. Possanzini, M. Tessarolo, B. Fraboni, W. Schuhmann, E. Scavetta, Small 2019, 15, 1.[29] J. Rivnay, S. Inal, A. Salleo, R. M. Owens, M. Berggren, G. G. Malliaras, 《Nature Reviews Materials》 2018, 3, 17086.[30] S. Wang, X. Chen, C. Zhao, Y. Kong, B. Lin, Y. Wu, Z. Bi, Z. Xuan, T. Li, Y. Li, W. Zhang, E. Ma, Z. Wang, W. Ma, Nat Electron 2023, 6, 281.[31] W. Huang, J. Chen, Y. Yao, D. Zheng, X. Ji, L.-W. Feng, D. Moore, N. R. Glavin, M. Xie, Y. Chen, R. M. Pankow, A. Surendran, Z. Wang, Y. Xia, L. Bai, J. Rivnay, J. Ping, X. Guo, Y. Cheng, T. J. Marks, A. Facchetti, 《自然》 2023, 613, 496.[32] W. Cao, H. Bu, M. Vinet, M. Cao, S. Takagi, S. Hwang, T. Ghani, K. Banerjee, 《自然》 2023, 620, 501.[33] S. Tanwar, R. Millan-Solsona, S. Ruiz-Molina, M. Mas-Torrent, A. Kyndiah, G. Gomila, 《先进材料》 2024, 36, DOI 10.1002/adma.202309767.[34] S. Inal, G. G. Malliaras, J. Rivnay, 自然·通讯 2017, 8, 1767.[35] A. Pannone, A. Raj, H. Ravichandran, S. Das, Z. Chen, C. A. Price, M. Sultana, S. Das, 《自然》 2024, 634, 572.[36] V. Kaphle, P. R. Paudel, D. Dahal, R. K. Radha Krishnan, B. Lüssem, 自然·通讯 2020, 11, 2515.[37] S. T. Keene, A. Rao, G. G. Malliaras, 科学进展 2023, 9, DOI 10.1126/sciadv.adi3536.[38] S. Tanwar, R. Millan-Solsona, S. Ruiz-Molina, M. Mas-Torrent, A. Kyndiah, G. Gomila, 先进电子材料 2024, 10, 2400222.[39] A. Kyndiah, M. Checa, F. Leonardi, R. Millan-Solsona, M. Di Muzio, S. Tanwar, L. Fumagalli, M. Mas-Torrent, G. Gomila, 先进功能材料 2021, 31, DOI 10.1002/adfm.202008032.

[40] H. Sun, M. Vagin, S. Wang, X. Crispin, R. Forchheimer, M. Berggren, S. Fabiano,《先进材料》 2018, *30*, 1704916.[41] P. C. Harikesh, C.-Y. Yang, H.-Y. Wu, S. Zhang, M. J. Donahue, A. S. Caravaca, J.-D. Huang, P. S. Olofsson, M. Berggren, D. Tu, S. Fabiano, *Nat Mater* 2023, *22*, 242.[42] K. Xu, T. Ruoko, M. Shokrani, D. Scheunemann, H. Abdalla, H. Sun, C. Yang, Y. Puttisong, N. B. Kolhe, J. S. M. Figueroa, J. O. Pedersen, T. Ederth, W. M. Chen, M. Berggren, S. A. Jenekhe, D. Fazzi, M. Kemerink, S. Fabiano, 先进功能材料 2022,*32*, 2112276.[43] R. Wang, M. Souilamas, A. Esfandiar, R. Fabregas, S. Benaglia, H. Nevison-Andrews, Q. Yang, J. Normansell, P. Ares, G. Ferrari, A. Principi, A. K. Geim, L. Fumagalli,《自然》 2025, *646*, 606.[44] M. S. Kilic, M. Z. Bazant, A. Ajdari, *Phys Rev E* 2007, *75*, 021502.[45] M. Z. Szymanski, D. Tu, R. Forchheimer, *IEEE Trans Electron Devices* 2017, *64*, 5114.[46] I. Uguz, D. Ohayon, V. Arslan, R. Sheelamanthula, S. Griggs, A. Hama, J. W. Stanton, I. McCulloch, S. Inal, K. L. Shepard, 自然·通讯 2024, *15*, 533.[47] N. Gavara, R. S. Chadwick, *Nat Nanotechnol* 2012, *7*, 733.[48] G. Gramse, M. A. Edwards, L. Fumagalli, G. Gomila, 《纳米技术》 2013, *24*, 415709.[49] H. Wu, C. Yang, Q. Li, N. B. Kolhe, X. Strakosas, M. Stoeckel, Z. Wu, W. Jin, M. Savvakis, R. Kroon, D. Tu, H. Y. Woo, M. Berggren, S. A. Jenekhe, S. Fabiano,《先进材料》 2022, *34*, 2106235.

方法

多模态操作态液相扫描介电显微术： 通过扩展此前建立的自动化扫描介电显微镜平台，实现了多模态操作态液相扫描介电显微术（SDM）。该平台最初专为电解质栅控有机场效应晶体管（EGOFETs）设计。[38] 以往的工作仅关注局部电学测量，而本研究的方法则整合了同步电学、纳米力学和形貌表征，为有机电化学晶体管（OECTs）提供了统一的多模态研究框架。与栅控仅限于界面电荷调制、形貌影响可忽略不计的 EGOFETs 不同，[33] OECTs 依靠离子渗入半导体体相，在工作过程中引发强耦合的电学、力学和形貌转变。

在水系电解质中，对采用标准器件结构的 OECT 进行了操作态测量（沟道长度L = 10 μm，宽度W = 20 μm 或 100 μm），无需对器件结构作任何修改。导电原子力显微镜（AFM）探针兼作栅电极（与外部钨电极配合使用）和多模态数据采集的扫描探针。在每个施加的栅极偏置电压（V_{GS}）和漏极偏置电压（V_{DS}）下，采用力-体积模式，沿 OECT 具有代表性的源极-沟道-漏极区域记录力-距离逼近曲线（不同V_{GS} 和零V_{DS}下采集的代表性悬臂振荡振幅和偏转逼近曲线见图 S2）。利用非接触状态下的悬臂梁振荡提取静电力，通过接触区域压入评估纳米力学刚度（根据悬臂偏转与压电位移的斜率计算），并利用接触状态下的静态偏转推导形貌。数据采集完全通过定制的 Python 程序自动完成，[38] 从而实现高通量的偏压分辨多模态映射。

通过向导电原子力显微镜探针施加高频调幅交流电压（V_{ac}），产生悬臂梁静电力振荡。载波频率（f_{el}，单位为 MHz）选在高于电解质介电弛豫频率的范围，以确保能够探测聚合物局部的介电和导电性变化，同时尽量减小电解质中可移动离子产生的响应。使用锁相放大器从原子力显微镜光电二极管信号中提取调制频率（f_{mod}，单位为 kHz）下的探针振荡振幅，得到与局部探针-样品静电相互作用成正比的信号。

在进行多模态测量之前，在电悬浮条件下使用标准非接触热噪声法对原子力显微镜探针进行校准。提取悬臂弹簧常数（k）、偏转灵敏度（s_0）和共振频率（f_{res}），并用于将原始信号转换为定量的机械力和静电力数值。偏置电压条件、扫描区域、抬升高度和采集参数等更多技术细节见相应图注。

仪器设备：该系统以集成于 Nikon Eclipse 倒置光学显微镜中的 JPK Nanowizard 4 BioAFM（Bruker）为核心。有机电化学晶体管安装在定制原子力显微镜样品架上，并通过点探针（EverBeing EB-700）施加偏置电压。源极-栅极（V_{GS}）和源极-漏极（V_{DS}）电压由 Keysight B2912A 源测量单元施加。为进行静电力检测，使用 Keysight 33622A 射频波形发生器向镀金导电原子力显微镜探针（HQ:NSC19/Cr-Au MikroMasch，标称探针半径< 35 nm）施加高频调幅交流电压。调制信号由 Anfatec eLockIn 204/2 锁相放大器提供。所施加波形的参数（交流幅度和直流偏置）使用 Keysight DSOX3024T 示波器测量。多模态成像在高级定量成像（QI）模式下进行，在预定义网格内采集每个像素处的接近曲线。仪器控制和同步由定制 Python 软件包完成。[38]

静电力数据分析与表示: 局部静电力信号提取自悬臂梁在所施加的高频交流电压调制频率下的振荡振幅。这些信号以类似方式反映样品的局部阻抗，而局部阻抗会随工作状态显著变化，从绝缘（关态）到导电（开态）。此类转变会改变探针-样品阻抗，进而改变施加到探针上的交流电压，从而在测得的静电力中引入系统性伪影。为消除这些伪影，我们最近提出了一种无需校准的归一化方案，用于液相扫描介电显微测量。[38] 该方法不使用绝对值，而是采用相对静电力变化：

$$\frac{\Delta F_{el}}{F_{el}} = \frac{F_{el,Z_{lift}} - F_{el,Z_{ref}}}{F_{el,Z_{ref}}} \tag{1}$$

其中，Z_{lift} 是选择在靠近表面处的探针-样品距离，以最大程度提高测量的局域性；Z_{ref} 是远离样品的参考距离，用于归一化。此过程可消除由探针-样品交流

电压变化引起的高频伪影，从而得到能够准确反映局部电学变化的信号。重要的是，这种归一化会抵消所有缩放因子（悬臂弹簧常数、偏转灵敏度、锁相放大增益和探针-样品交流电压振幅），并可直接应用于原始悬臂振荡振幅。[38]

数据通过定制的 Python 工作流程进行处理，该流程提取在预设探针-样品距离下的 $\Delta F_{el}/F_{el}$ 值；这些距离根据悬臂静态挠曲接近曲线估算。利用这些归一化值生成空间分布图（即“抬升成像图”），展示各栅极偏压和漏极偏压下的相对静电力。根据形貌引导分割，将像素划分为源极区、沟道区或漏极区。将区域平均值绘制为栅极电压的函数，误差棒表示区域标准差。

为直观展示静电力随栅极偏压变化的空间分辨演变，沿慢速（横向）扫描轴对图像取平均，并将不同电压下的图像拼接起来，生成二维光谱图（见图 S2d）。这些光谱呈现器件长度方向上局部电学性质随栅极电压发生的变化。

虽然可以采用数值有限元模拟对静电力响应进行定量建模，[33,38,39] 但我们在此建立了一个基于物理原理的等效电路模型（见《用于电解质栅控晶体管的液相扫描介电显微镜等效电路模型》及《方法》），以特征电导率阈值解释静电力变化。这些阈值与器件转移曲线中的关键工作点相关联，从而将局部电学状态与宏观器件行为联系起来，并有助于揭示离子-电子动力学的机理。

纳米力学数据分析与表示：探针-样品接触期间获取的力-距离曲线，其压入区域用于提取纳米力学性质。压入斜率，

$$s = \frac{dD}{dZ_{piezo}} \tag{2}$$

其中D为经校准的悬臂梁偏转（nm），Z_{piezo} 为压电位移（nm），用于量化探针-样品界面的力学柔软度。

垂直偏转使用悬臂偏转灵敏度（s_0, ，单位为 nm/V）进行校准；该灵敏度是在电悬浮条件下通过热噪声法测得的。压入斜率通过对接近曲线的接触部分进行线性拟合获得。这些压入

斜率随材料刚度而变化：$s \to 1$ 表示对于给定的悬臂梁而言，材料实际上是刚性的（不可变形）；而 s < 1 则对应较软的材料。

压入斜率通过悬臂梁与样品之间的机械耦合，与样品有效刚度相关。在假设发生线弹性变形的情况下，力-压入关系可简化为：

$$s = \frac{\frac{1}{k_{cantilever}} \left|\frac{dF}{d\delta}\right|}{1 + \left(\frac{1}{k_{cantilever}} \left|\frac{dF}{d\delta}\right|\right)} \tag{3}$$

其中，$dF/d\delta$ 表示样品局部的力-压入响应。对于软材料，$dF/d\delta \approx k_{sample}$，因此可将方程重新整理，以估算样品有效刚度：

$$k_{sample} = k_{cantilever}\left(\frac{s}{1-s}\right) \tag{4}$$

这使我们能够通过测量直接估算样品有效弹簧常数（**图 S9**）。需要注意的是，k_{sample} 反映的是整个器件界面的有效刚度，其中包括基底贡献，而不仅仅是 OMIEC 层的刚度。这种有效刚度与生物电子学密切相关，因为它决定了器件与生物组织之间的机械耦合方式。尽管基底对纳米力学测量的影响（通常称为底部接触效应）已在原子力显微镜文献中得到充分记载，[47] 但我们在此不进行校正，因为测得的刚度准确反映了器件运行期间所处的力学环境。

压入斜率的区域趋势和光谱图采用与上述静电力相同的 Python 流程和分割方案生成。

形貌数据分析与表征：通过接触过程中记录的恒力下悬臂梁静态偏转获得表面形貌，从而得到每个像素处的高度值。采用均方根（RMS）表面粗糙度 R_q 量化形貌变化，该值由形貌高度的标准差计算得出。

沿用静电与力学数据的处理流程，我们通过两种互补方式分析粗糙度：(1) 特定区域的变化趋势，即根据分割结果识别源极、沟道或漏极像素，并计算R_q；(2) 空间粗糙度谱，即沿慢扫描轴计算R_q，以捕捉器件中随栅极电压变化的空间演变。

这些数据揭示了表面膨胀和粗糙化如何随电化学掺杂共同演变，为力学与电学响应提供了互补信息。

用于 *EGT* 的液相 *SDM* 等效电路模型：扫描介电显微镜（SDM）探针测得的局部静电力取决于几何因素、材料因素和界面因素的综合作用（**图 S3a**）。关键几何因素包括探针形状和探针-样品间距（z_{lift}）。相关材料性质包括半导体薄膜厚度（h_{sem}）、介电常数（ε_{sem}）和电导率（σ_{sem}）。界面贡献来自探针-电解质（c_{tip}）界面电容和聚合物-电解质界面电容（c_{int}）。最后，底层基底的性质——源极/漏极下方为金属、沟道下方为绝缘材料——主要决定了测量力的方向敏感性。在这些因素中，静电力主要受半导体电导率影响；半导体电导率会响应电化学掺杂，从绝缘态到高导电态发生数个数量级的变化。

为清晰展示这些依赖关系，我们建立了一个具有物理依据的液相 SDM 等效电路模型，并将其应用于电解质栅控晶体管（EGT），随后对模型进行了解析求解。**图 S3b**展示了所提出的电路图。类似方法最初是在液相 SDM 的开发过程中提出的[48]，近期又被用于表征受限水的电学性质[43]。

在沟道区，底部的绝缘衬底阻止电场线垂直进入，从而在半导体内产生纵向电场（图 S3a）。我们用等效电路中的两个垂直支路来描述这一现象：一个代表局部的“顶点”测量区域，另一个代表非局部的微观“锥体”贡献。这两个支路由一个纵向半导体支路连接。省略了穿过溶液或基底的其他纵向元件，因为它们的贡献极小。每个垂直支路末端均连接一个基底电容。对于金属电极（源极/漏极），这些电容实际上为无穷大，从而使支路短路，并抑制半导体中的横向电流，使测得的静电力主要对横向（面外）电导率敏感。相比之下，对于绝缘衬底上的沟道区，有限的基底电容允许电场沿纵向穿透，使静电力主要对纵向（面内）输运敏感。

作用于探针顶端的局部静电力可表示为[48]

$$F_{apex} = A_{apex}\frac{1}{2}\frac{\partial c_{apex,sol}}{\partial z}v_{apex,sol}^2 \quad (5)$$

其中，$v_{apex,sol}$ 是顶端电解质间隙两端的电压降（见图 S3b），A_{apex} 是尖端面积，$c_{apex,sol}$ 是探针顶端区域单位面积的溶液电容，假设采用平行板模型时可表示为

$$c_{apex,sol} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{sol}}{z} \quad (6)$$

其中 ε_0 为真空介电常数，ε_{sol} 为电解质相对介电常数，z为探针-样品距离。通过求解等效电路，可获得$v_{apex,\ sol}$ 的闭式解析表达式；但由于推导过程较为繁琐，此处省略。该解使我们能够绘制不同器件区域（源极/漏极和沟道）以及广泛系统参数下的力-电导率关系。**图 S3c-e**分别展示了半导体厚度（h_{sem}）、界面电容（c_{int}）和介电常数（ε_{sem}）对力-电导率关系的影响。在这些图中，静电力以电容梯度 $dC/dz = 2F_{el}/v_{ac}^2$ 表示，其中 C为探针-样品总电容，F_{el} 为计算得到的静电力，v_{ac} 为施加的探针-样品电压。为进行验证，我们参照文献 [33,39] ，使用相同的一组参数进行了有限元数值计算（**图 S3f-h**）。由于模拟假设横向区域无限延伸，模型中的器件长度经现象学调整而设为较大值，以便与数值结果紧密吻合。等效电路模型既捕捉了模拟结果的关键特征，又提供了更直观的框架和一种快速定性评估趋势的方法。请注意，解析结果采用双对数坐标绘制，而数值模拟则采用对数-线性坐标绘制。这一选择反映了一个广为接受的观察结果：真实探针尺度下计算出的力，与平面电极假设下得到的力近似呈对数比例关系。[48]

值得注意的是，静电力的理论变化趋势与 OMIEC 材料中观察到的实验行为高度吻合。增大界面电容 c_{int}会增强静电力（图 S3c），这与 OMIEC 中更强的离子-电子耦合相符；这种耦合会提高体积电容和载流子密度，并最终提升器件跨导。半导体厚度 h_{sem}的影响则更为复杂，取决于器件区域和导电状态（图 S3d）。在源极和漏极上方，探针主要感测横向（面外）传输；增加 h_{sem} 会延长绝缘态和半导体态下的垂直

传输路径，从而减弱针尖-样品耦合并降低测量力。在高导电性薄膜中，垂直电压降变得可以忽略，因此h_{sem}不再影响测量力。这与 OMIEC 的行为相吻合：在低至中等掺杂水平下，较厚的薄膜会阻碍垂直方向的离子-电子耦合；但当薄膜高度导电时，厚度的影响便不再显著。相比之下，沟道对h_{sem}的响应相反，这反映出其耦合的是侧向传输，而非垂直传输。在沟道上方，半导体工作区内增加h_{sem}会扩大电流流动的横向截面，降低面内阻抗并增强测量力。在绝缘极限下，不存在侧向传导；而在高度导电状态下，面内电压降可以忽略，因此h_{sem}影响很小。这与 OMIEC 中的体积导电相一致：部分掺杂的薄膜可借助更大的体积促进电荷渗流，从而维持更高的导通电流。最后，半导体介电常数ε_{sem}主要影响横向电容耦合（图 S3e）。在源极和漏极上方，较高的ε_{sem}会增大绝缘态和半导体态下流经材料的位移电流，从而增强静电力。相比之下，沟道上方的测量力主要由半导体中的电阻性电压降决定，因此ε_{sem}影响很小。较高的介电常数能够在厚度方向存储更多电荷，增强电容耦合并提高掺杂效率。综上，这些依赖关系表明，静电力可作为 OMIEC 的机理描述量，将局部输运物理与有机电化学晶体管的器件级性能联系起来。

静电力对电导率的特征依赖关系呈 S 形（**图 S3i**），可分别用以下源极/漏极和沟道区域的封闭解析表达式很好地近似

$$F_{apex,S} = A_{apex}\frac{1}{2}\frac{\partial c_{apex,sol}}{\partial z}\left(\frac{c_{apex,eq}}{c_{apex,sol}}\right)^2\left[\frac{\sigma_{Low,S}^2+\sigma_{sem,\perp}^2}{\sigma_{High,S}^2+\sigma_{sem,\perp}^2}\right]v_{ac}^2 \tag{7}$$

$$F_{apex,C} = A_{apex}\frac{1}{2}\frac{\partial c_{apex,sol}}{\partial z}\left(\frac{\left(A_{apex}+A_{cone}\right)c_{subs}}{A_{apex}\left(c_{apex,eq}+c_{subs}\right)+A_{cone}\left(c_{cone,eq}+c_{subs}\right)}\right)\times \left(\frac{c_{apex,eq}}{c_{apex,sol}}\right)^2\left[\frac{\sigma_{Low,C}^2+\sigma_{sem,//}^2}{\sigma_{High,C}^2+\sigma_{sem,//}^2}\right]v_{ac}^2 \tag{8}$$

其中$\sigma_{sem,\perp}$和$\sigma_{sem,//}$分别为半导体的面外和面内电导率，并定义

$$\sigma_{Low,S} = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_{sem,\perp} \tag{9}$$

$$\sigma_{High,S} = 2\pi f \left(c_{apex,eq} + c_{sem,\perp}\right) h_{sem} \tag{10}$$

and

$$\sigma_{Low,C} = 2\pi f \left[\frac{A_{apex} A_{cone}}{\left(A_{apex} + A_{cone}\right)} \left(c_{cone,eq} + c_{subs}\right)\right] \frac{L_{sem}}{h_{sem} W_{sem}} \tag{11}$$

$$\sigma_{High,C} = 2\pi f \left[\frac{A_{apex} A_{cone} \left(c_{apex,eq} + c_{subs}\right)\left(c_{cone,eq} + c_{subs}\right)}{A_{apex}\left(c_{apex,eq} + c_{subs}\right) + A_{cone}\left(c_{cone,eq} + c_{subs}\right)}\right] \frac{L_{sem}}{h_{sem} W_{sem}} \tag{12}$$

with

$$c_{sem,\perp} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{sem,\perp}}{\mathrm{h}_{sem}} \tag{13}$$

$$c_{subs} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{subs}}{\mathrm{h}_{subs}} \tag{14}$$

$$c_{cone,sol} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{sol}}{H_{cone} + z} \tag{15}$$

$$c_{apex,eq} = \left(\frac{1}{c_{apex,sol}} + \frac{1}{c_{tip}} + \frac{1}{c_{int}}\right)^{-1} \tag{16}$$

$$c_{cone,eq} = \left(\frac{1}{c_{cone,sol}} + \frac{1}{c_{tip}} + \frac{1}{c_{int}}\right)^{-1} \tag{17}$$

其中，f为所施加交流探针电压的频率；A_{cone} 为锥体等效面积；$\varepsilon_{sem,\perp}$ 和 $\varepsilon_{sem,//}$分别为半导体的面外和面内相对介电常数；W_{sem}和 L_{sem} 分别为半导体的宽度和（特征）长度；c_{tip} 为等效探针/电解质界面电容；ε_{subs} 且 h_{subs} 分别为基底相对介电常数和厚度；H_{cone} 为锥体高度。方程（9）–（12）给出了特征电导率（严格来说，第一个转折电导率为 $\sigma_{Low,S}/2$，第二个为 $2\sigma_{High,S}$）。近似方程（7）和（8）与精确等效电路解吻合得非常好（见图 S3i 中的黑色虚线）。

分析揭示，源极/漏极区域和沟道区域均存在三个不同的工作区，分别由横向和纵向的两个特征电导率分隔（图 S3i）。在源极和漏极上方，当面外电导率较低（$\sigma_{sem,\perp} < \sigma_{Low,S}$；材料的介电弛豫阈值）时，材料表现为电介质（绝缘区）。在中等电导率下（$\sigma_{Low,S} < \sigma_{sem,\perp} < \sigma_{High,S}$），材料表现为有损电介质

（半导体工作区）；而在高电导率下（$\sigma_{sem,\perp} > \sigma_{High,s}$；麦克斯韦–瓦格纳转变），材料在扫描介电显微镜探针看来呈“金属”态，其上的电压降可忽略不计（导电工作区）。在沟道上方，这些工作区由面内电导率决定：低电导率（$\sigma_{sem,//} < \sigma_{Low,c}$）会使沿沟道长度方向呈现介电行为（同时保持垂直导电）；中等电导率（$\sigma_{Low,c} < \sigma_{sem,//} < \sigma_{High,c}$）对应有损半导体行为；高电导率（$\sigma_{sem,//} > \sigma_{High,c}$）则使沟道有效地呈“金属”态，纵向电压降微乎其微。这些工作区共同决定了静电力随电导率变化的 S 形关系，并为解读电解质栅控晶体管中的扫描介电显微镜测量奠定了物理基础。

有机电化学晶体管的制备：基于BBL的有机电化学晶体管按照先前报道的方法制备，[49] 该方法采用牺牲性聚对二甲苯-C层来定义器件沟道。标准显微镜载玻片依次在丙酮、去离子水和异丙醇中超声清洗，然后在氮气流下干燥。金源极和漏极电极（5 nm铬 / 50 nm金）通过热蒸发沉积，并经光刻和湿法刻蚀进行图案化。沉积一层厚度为4 μm的聚对二甲苯 C（PaC）时，同时加入少量甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅基)丙酯（A-174硅烷）以增强附着力；该层用作绝缘底层，可抑制金属-液体界面处的寄生电容效应。为实现沟道图案化，制备了牺牲性聚对二甲苯-C双层：首先旋涂2%的Decon-90表面活性剂溶液作为抗黏附层，随后沉积第二层厚度为 4 μm的PaC。将厚度为 10 μm的正性光刻胶（AZ10XT520CP）旋涂于聚对二甲苯叠层上，以在等离子体刻蚀过程中对其进行保护。随后通过光刻定义沟道和接触焊盘区域。显影去除曝光后的光刻胶后，采用反应离子刻蚀（150 W，O_2：500 sccm，CF_4：1000 sccm，510 s）刻蚀穿透两层聚对二甲苯和光刻胶，露出金电极，并为活性材料定义凹槽，同时使其余表面保持钝化。制备了纵横比不同的沟道：W/L分别为= 20 μm/10 μm和100 μm/10 μm。将溶于甲磺酸（MSA）的BBL溶液旋涂于整个基底上，形成厚度为 ~25 nm的半导体薄膜。随后剥离牺牲性聚对二甲苯层，去除多余聚合物，使图案化的BBL薄膜留在源极和漏极电极之间的沟道凹槽内。

数据可用性

支持本研究结论的数据将在论文发表后于Zenodo公开发布，DOI：10.5281/zenodo.16890860。

致谢

本研究获得欧盟地平线2020研究与创新计划资助，资助依据为玛丽·斯克沃多夫斯卡-居里资助协议第813863号（BORGES）、EIC Pathfinder PRINGLE 项目（资助协议第101046719号）；同时获得西班牙经济、工业与竞争力部和欧盟欧洲区域发展基金通过第PID2019-110210GB-I00号资助（BIGDATASPM）、科学与创新部通过第PID2022-142297NB-I00号资助（BIOMEDSPM40）、加泰罗尼亚自治区政府通过CERCA提供的资助，以及ICREA基金会的资助（授予G.G.的ICREA Academia 奖）。S.T.感谢Joerg Barner（JPK）对自动化原子力显微镜操作提供的支持。H.-Y.W.、C.-Y.Y.和S.F.感谢克努特与爱丽丝·瓦伦堡基金会（2021.0058）及瑞典研究理事会（2022-04053、2022-04553和2024-04871）的经费支持。

作者贡献

S.T. 主导了研究，设计并开发了自动化多模态实验装置，完成了所有测量和数据分析，解读了结果，并起草和修订了稿件。H.-Y.W.、C.-Y.Y. 和 S.F. 设计并制备了 BBL 有机电化学晶体管。R.M.-S. 开展了数值模拟。S.F. 提出了想法和实验方案，并编辑了稿件。A.K. 主导了合作。A.K. 和 G.G. 监督了研究，负责项目管理，并编辑了稿件。G.G. 开发了液相扫描介电显微镜的等效电路模型。所有作者均参与了讨论，并对最终稿件提出了反馈意见。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

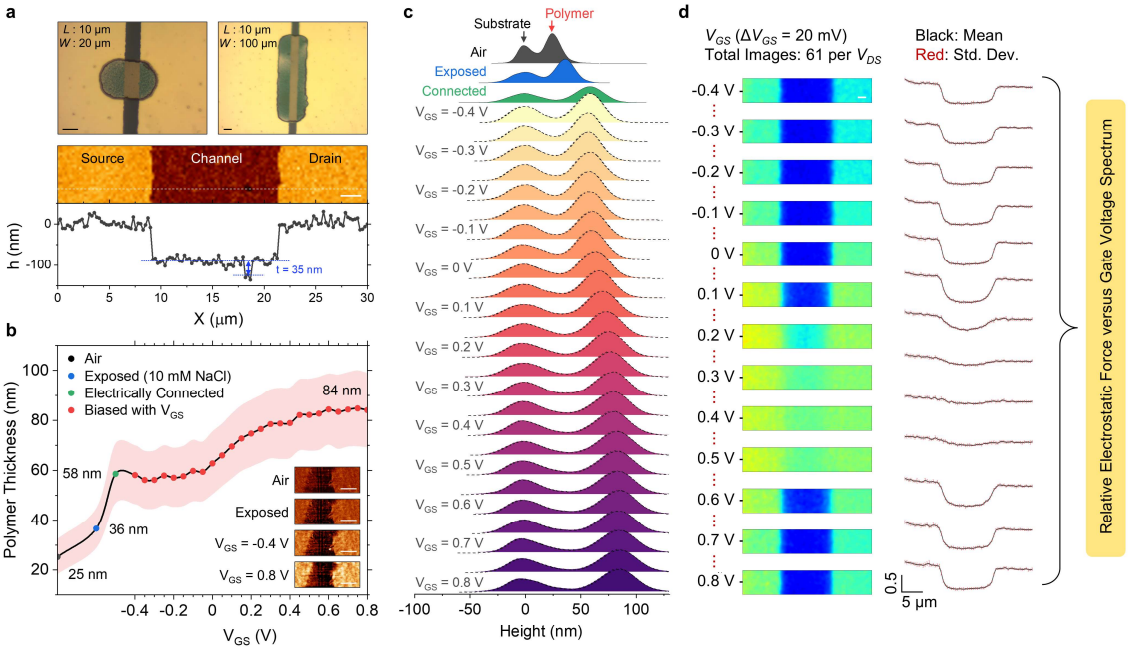


图 S1. 器件结构、聚合物电化学溶胀行为及多模态光谱重建流程。a，具有固定沟道长度（L = 10 μm）和两种沟道宽度（W = 20μm，左；100 μm，右）的 BBL 有机电化学晶体管的光学图像和原子力显微镜（AFM）图像。原子力显微镜形貌图（中间，30 × 5.625 μm^2, 128 × 24 像素）是在多模态映射之前，于 10 mM 氯化钠溶液中采集的（正文中的图 1 和图 2）。穿过聚合物薄膜孔洞的高度剖面（底部）显示薄膜厚度（t= 35 nm）。**b**，干燥和水合状态下的聚合物厚度，显示被动和主动溶胀。干燥薄膜（~25 nm）浸入电解质后被动溶胀至 ~36 nm，建立电连接后增至 ~58 nm，并在电化学栅控过程中进一步膨胀至最高 ~84 nm（主动溶胀）。通过刮除源电极上方的薄膜以露出金基底，从而测定厚度。阴影误差带表示表面粗糙度（聚合物区域高度的标准差）。插图中展示了选取的 AFM 图像。**c**，**b**中 AFM 图像的像素高度值直方图，峰值分别对应金基底（零高度）和聚合物薄膜。峰位可得出厚度；峰宽反映表面粗糙度。**d**，重建栅压依赖的相对静电力谱的工作流程。将固定栅极电压下连续采集的电学图像中的平均线剖面汇总，构成二维光谱图。为清晰起见，仅展示 61 张图像（每个V_{DS}）中的部分图像，对应正文中的图 1d。机械压入斜率和表面粗糙度数据集也采用相同流程。比例尺：光学图像（黑色，10 μm），AFM 图像（白色，2 μm）。

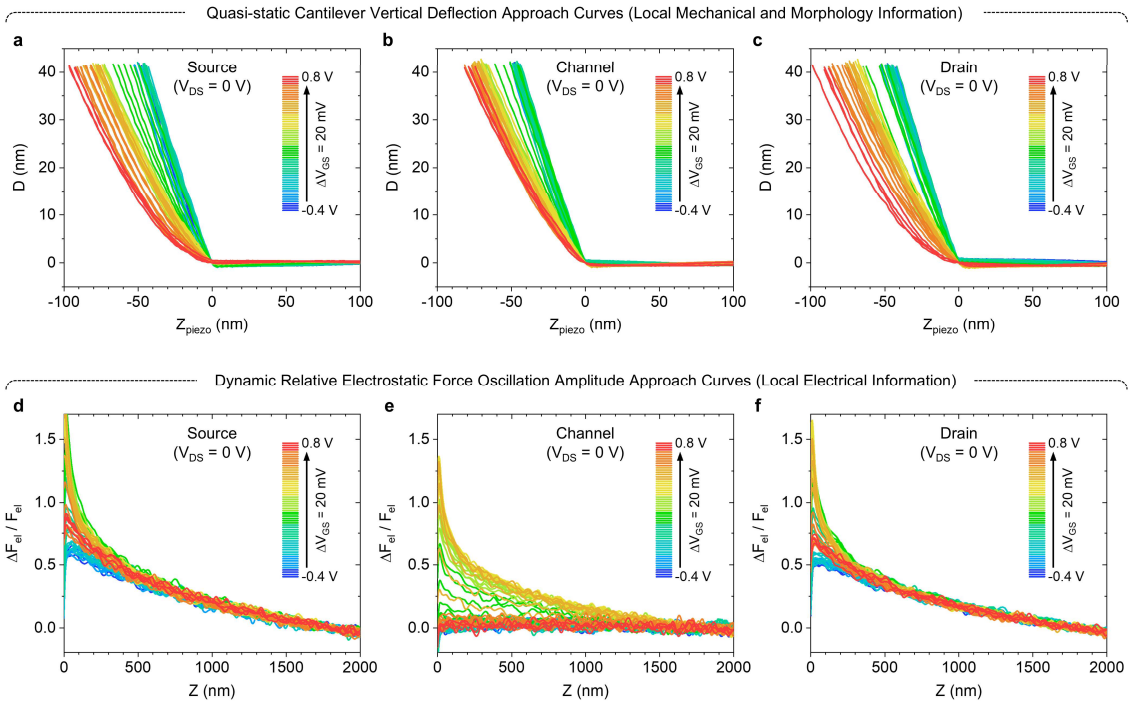


图 S2. 液体环境多模态扫描介电显微镜（SDM）的接近曲线，采自具有代表性的器件位置。 在水性电解质中工作的有机电化学晶体管（OECT）的源极、沟道和漏极区域采集的代表性准静态和动态接近曲线。**a-c**，探针接近过程中，源极（**a**）、沟道（**b**）和漏极（**c**）区域中心处准静态悬臂梁垂直偏转（D）随压电位移（Z_{piezo}）的变化。曲线对应的栅极电压（V_{GS}）范围为 -0.4 V 至 +0.8 V，步进为 20 mV（ΔV_{GS}），漏极偏压为零（V_{DS} = 0 V）。**d-f**，在与**a-c**相同的位置，根据悬臂梁响应的振荡分量得到的对应动态相对静电力振幅（$\Delta F_{el}/F_{el}$，其中Z_{ref} = 1800 nm）随探针-样品距离（Z）的变化。准静态曲线反映局部机械形变和形貌，而动态曲线则表征栅极偏压依赖的局部电学响应。这些具有代表性的点光谱展示了多模态扫描介电显微探针的信号来源；通过在每个像素处采集类似曲线，可重建各工作偏压下静电、机械和形貌性质的空间分辨图。采集参数：设定点 = 50 nN；Z 长度 = 3000 nm；像素时间= 84 ms，由伸出（75 ms）、回撤（4 ms）和其他（5 ms）阶段组成。其他参数与正文图 1 中所述相同。

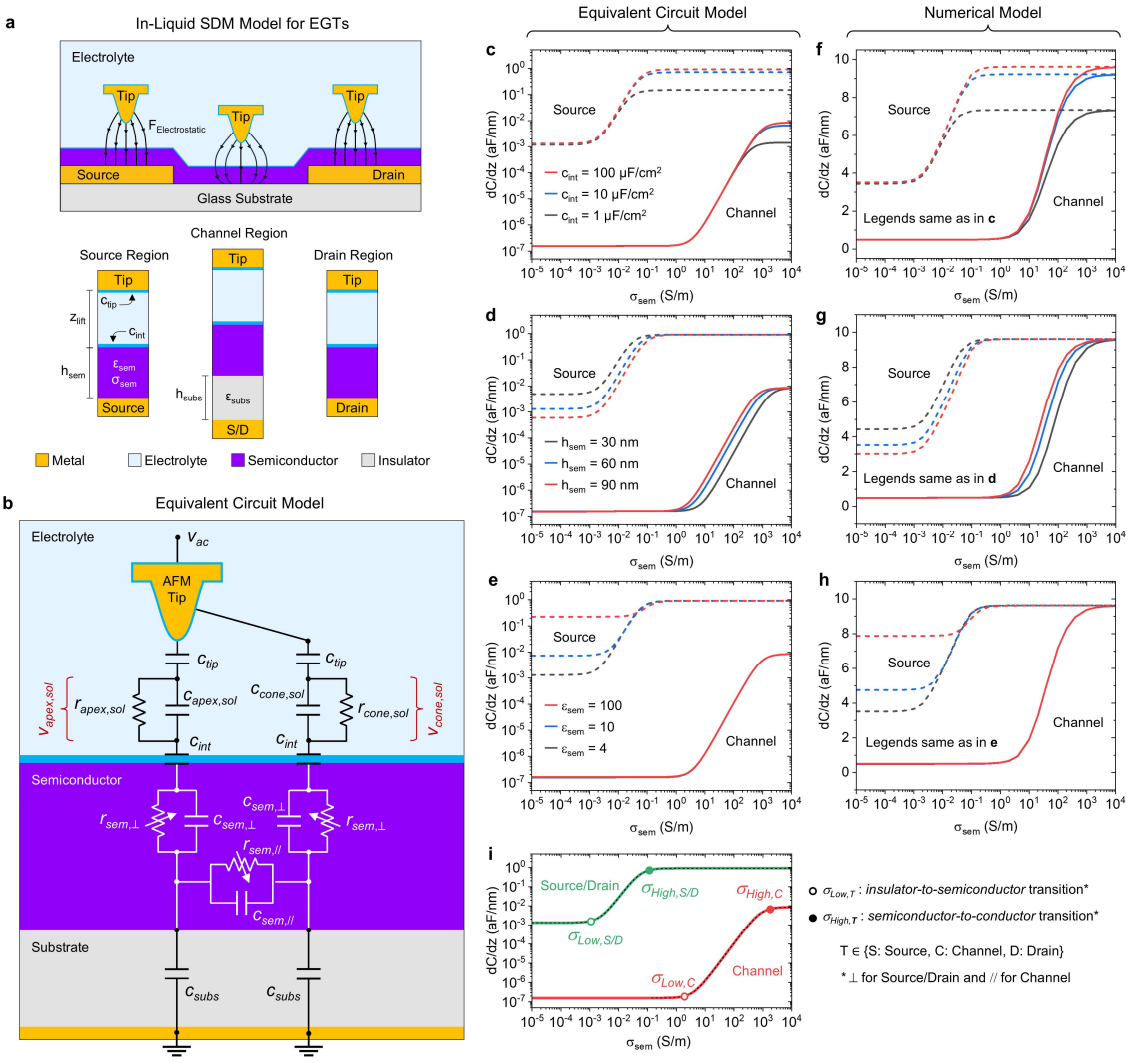


图 S3. 将纳米尺度静电力响应与材料及器件参数联系起来的建模框架。a，概念示意图，展示扫描探针位于源极、沟道和漏极区域上方时所处的静电场分布及垂直器件堆叠结构。b，基于物理原理的等效电路模型，描述探针、电解质与半导体之间的耦合；该模型旨在直观说明系统参数如何影响测得的静电力，这一认识难以通过数值模型直接获得。c-e，使用等效电路模型得到的尖端（局部）静电力随半导体电导率（σ_{sem}）变化的情况，分别考察有效界面电容（c，c_{int}）、半导体厚度（d，h_{sem}）和半导体介电常数（e，ε_{sem}）的影响。方法部分定义的其他标称模型参数为：c_{tip} = 2.7 μF/cm^2, c_{int} = 100 μF/cm^2, z_{lift} = 20 nm，h_{sem} = 60 nm，W_{sem} = 100 μm，L_{sem} = 10μm × 10^5 （通过现象学方法调整），h_{subs} = 10 μm，ε_{sem} = 4, ε_{subs} = 7, ε_{sol} = 78, σ_{sol} = 1μS/m，$A_{apex} = 2\cdot\pi\cdot R^2$，其中 R = 30 nm，$A_{cone} = \pi\cdot H^2\cdot\tan(\theta)/\cos(\theta)$，其中 H = 12 μm 且 θ = 25°，

以及 f = 10 MHz。**f-h**，有限元数值模拟获得的结果，针对轴对称横向无限薄膜，验证了简化等效电路模型。**i**，标记静电力随电导率响应变化中关键转变的特征电导率点的定义，分别对应源极/漏极（绿色）和沟道（红色）区域。虚线表示使用《方法》部分中的方程（7）和（8）进行的拟合，得到源极/漏极区域的 σ_T 个点（$\sigma_{Low,S/D}$ = 1.11 × 10^{-3} S/m；$\sigma_{High,S/D}$ = 0.12 S/m）和沟道区域的（$\sigma_{Low,C}$ = 1.88 S/m；$\sigma_{High,C}$ = 1758.12 S/m）。

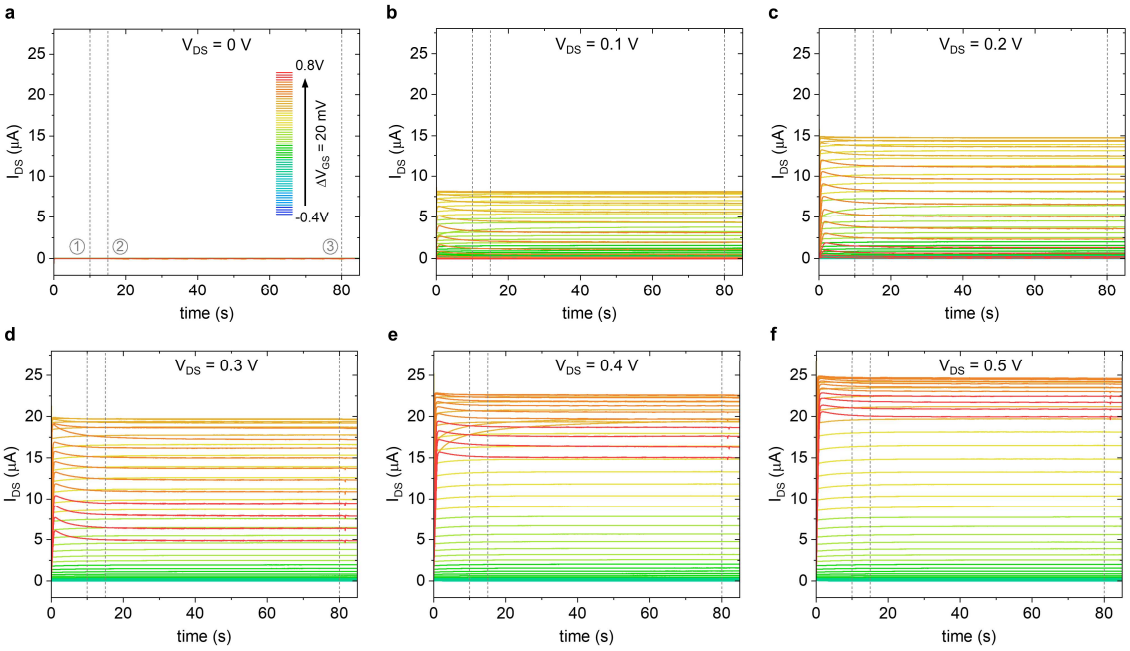
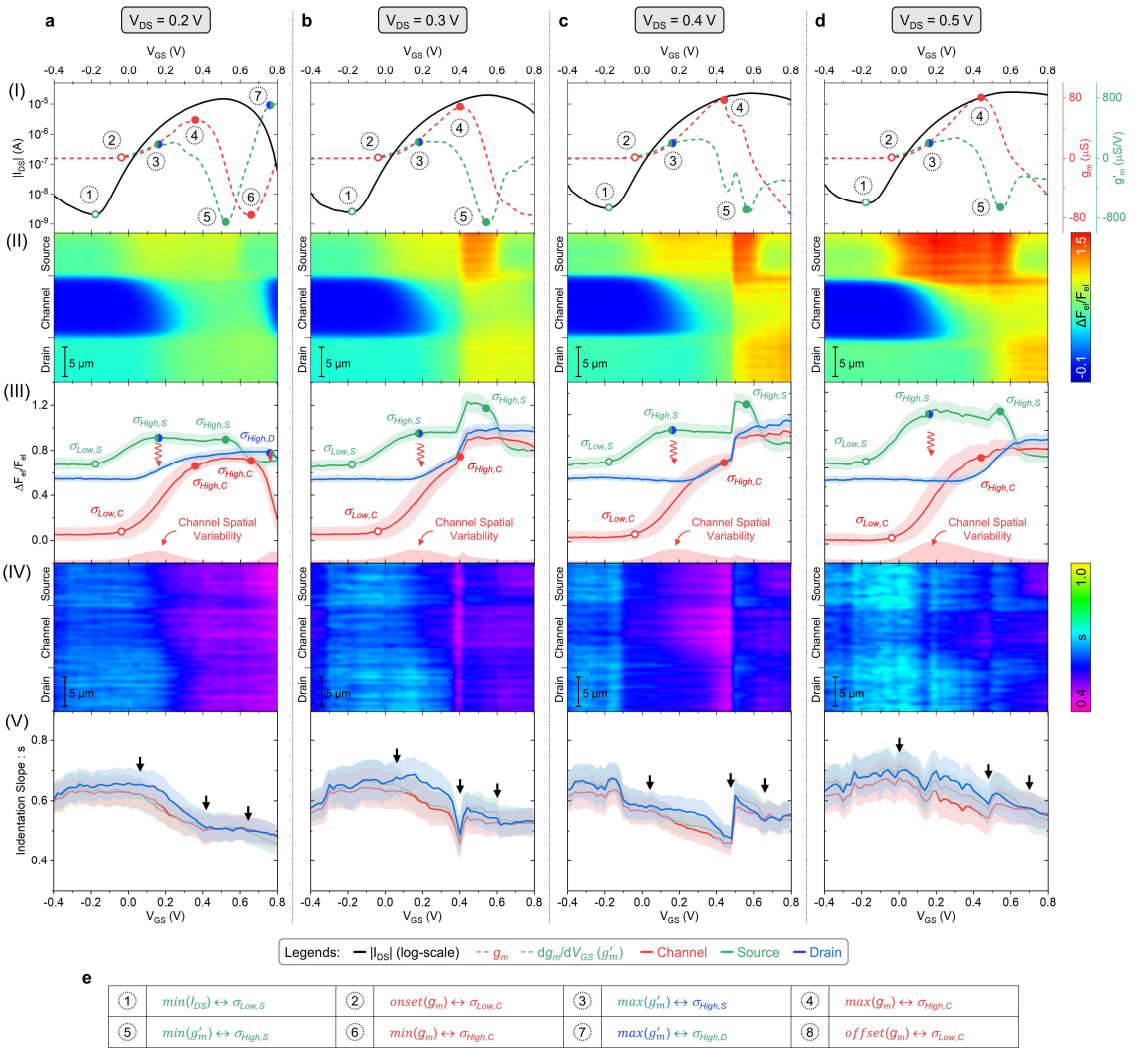


图 S4。在原位液相 SDM 成像过程中漏极电流的演化。在栅极电压（V_{GS}）从 -0.4 V 变化到 +0.8 V、步长为 20 mV（ΔV_{GS}）时，通过多模态 SDM 测量记录的漏极电流（I_{DS}）随时间的变化；漏极电压（V_{DS}）分别为 0 V（**a**）、0.1 V（**b**）、0.2 V（**c**）、0.3 V（**d**）、0.4 V（**e**）和 0.5 V（**f**）。所有面板共用图例，显示于**a**中。在t = 0 s 时，施加固定的V_{GS} 和V_{DS} 偏置电压；10 s 后（虚线 1），扫描介电显微镜探针接近器件表面。等待 5 s 后开始成像（虚线 2）；在此期间采集多模态逼近曲线，持续 65 s。随后移开探针（虚线 3），延迟 5 s 后关闭所有偏置电压。每条曲线均记录了特定偏置条件下底层电子-离子耦合动力学的整体器件响应，为重构转移特性提供依据，并可将其与同步获取的空间分辨物性图相关联。此处数据对应于正文图 1 和图 2 以及图 S5 中的测量结果。



e

①	$min(I_{DS}) \leftrightarrow \sigma_{Low,S}$	②	$onset(g_m) \leftrightarrow \sigma_{Low,C}$	③	$max(g'_m) \leftrightarrow \sigma_{High,S}$	④	$max(g_m) \leftrightarrow \sigma_{High,C}$
⑤	$min(g'_m) \leftrightarrow \sigma_{High,S}$	⑥	$min(g_m) \leftrightarrow \sigma_{High,C}$	⑦	$max(g'_m) \leftrightarrow \sigma_{High,D}$	⑧	$offset(g_m) \leftrightarrow \sigma_{Low,C}$

图 S5. 不同漏极电压下局域器件动力学的多模态映射。

局部测量结果与 V_{DS} = 0.2 V（**a**）、0.3 V（**b**）、0.4 V（**c**）和 0.5 V（**d**）下的电流-电压转移曲线相关联。每个数据集包含多个面板，分别显示：（I）重构转移曲线（黑色）及其一阶（跨导 g_m，红色）和二阶（dg_m/dV_{GS} 或 g'_m，绿色）导数；（II）空间分辨的栅压依赖静电力谱；（III）源极（绿色）、沟道（红色）和漏极（蓝色）的静电力区域平均趋势；（IV）空间分辨的栅压依赖机械谱；以及（V）压入斜率的区域平均趋势。转移曲线（面板 I）中确定的关键工作点对应于器件区域（面板 III）中具有特征性的局域电导状态，面板 V 中的黑色箭头标示了显著的机械偏移。**e**总结了整体转移曲线特征与局域物理状态之间的对应关系。这些数据集补充了正文中的图 2 。

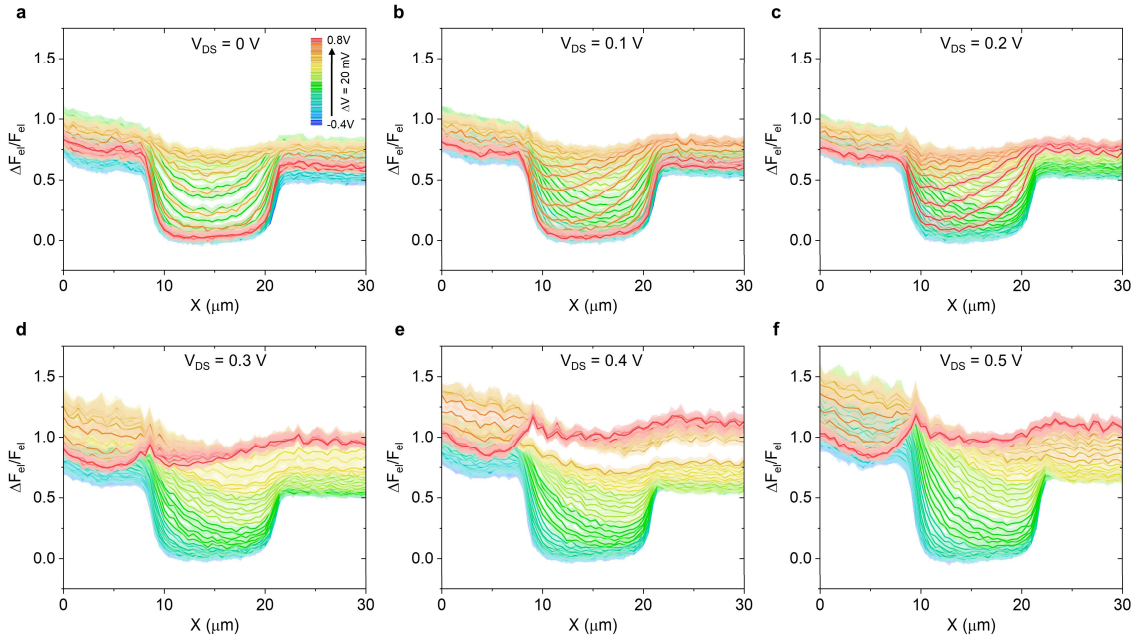


图 S gOECT 空间分辨输电力界定沿作响的有机电化学晶体管的内部状态

平均剖面：V_{DS} = 0 V（**a**）、0.1 V（**b**）、0.2 V（**c**）、0.3 V（**d**）、0.4 V（**e**）和 0.5 V（**f**），对应正文图 1 和图 2 以及图 S5 所示的测量结果。曲线对应不同的栅极电压（V_{GS}，以颜色区分，从 -0.4 V 到 0.8 V，步进为 20 mV）。每条剖面代表从二维空间分布图中提取的沿慢扫描轴的平均值，阴影区域表示标准差，反映了器件宽度方向上的横向异质性。源极、沟道和漏极之间局部电学性质显著的偏压依赖空间调制，界定了有机电化学晶体管在给定工作点的内部状态。随着V_{DS}增大，剖面逐渐呈现不对称，表明沟道中的局部电学性质发生了重新分布。将这些复杂的局部源极-沟道-漏极动态与同步采集的整体器件响应相关联，有助于识别空间分布的内部状态如何嵌入器件的转移特性中。

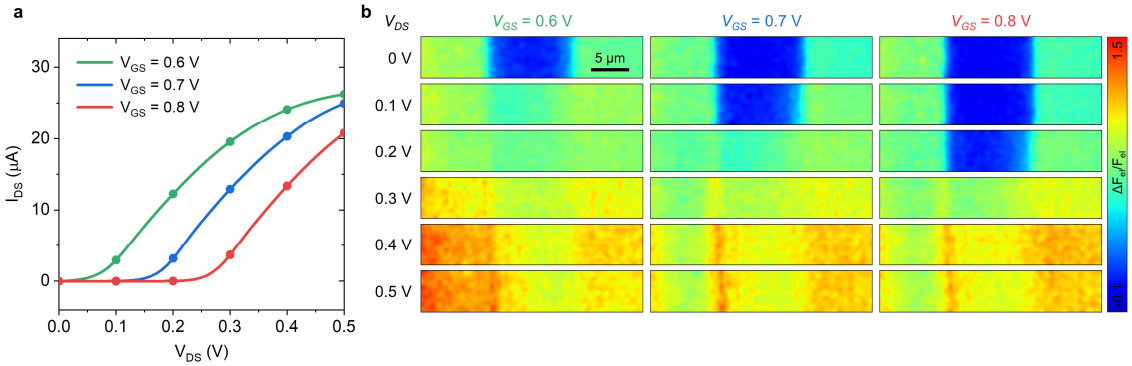


图 S7. 高掺杂输出曲线中栅压依赖阈值的空间分辨起源。 负跨导或高掺杂区间（**a**）下 BBL 有机电化学晶体管的输出特性（I_{DS} 与 V_{DS}）表明，栅极电压越高，器件开启所需的漏极电压就越大。局部静电力图（**b**）揭示了这一行为的空间起源：在高栅极偏压下，由于载流子迁移率降低，沟道进入绝缘态（**b**中的蓝色区域）。施加的漏极电压补偿局部有效栅极电势，从而重新激活沟道中的导电。源极附近区域承受最高的有效局部栅极电势，导电性较低；因此，与其他区域相比，需要更大的漏极电压才能实现补偿。

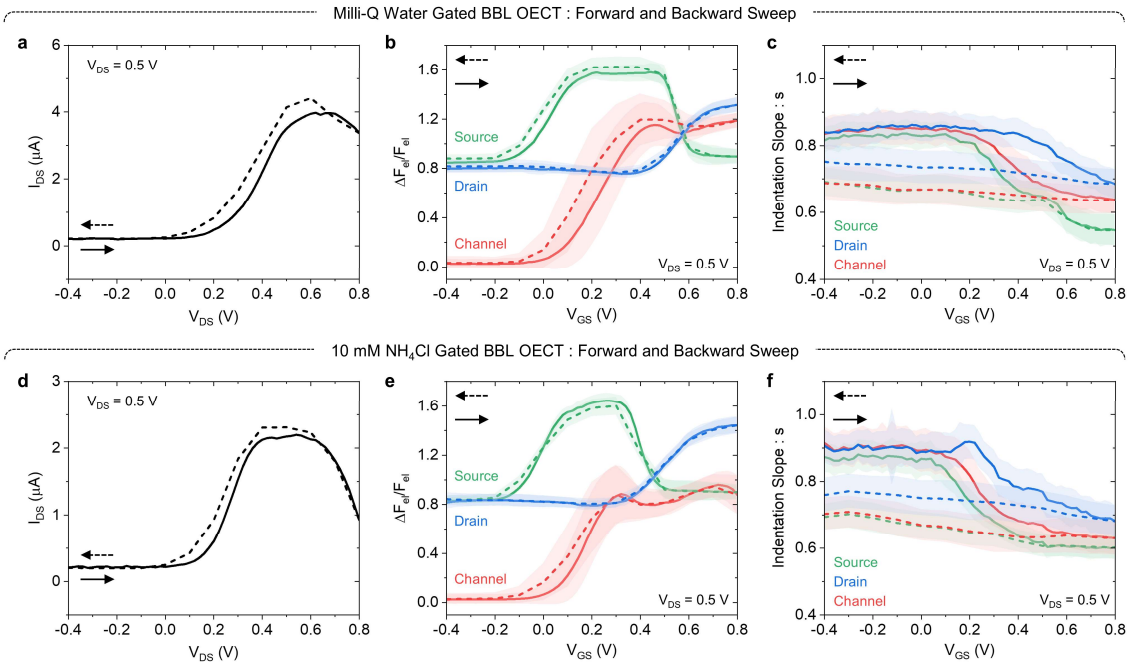


图 S8。栅极电压扫描中的滞后源于持续但部分可逆的力学变化。BBL 有机电化学晶体管在栅极电压正向和反向扫描过程中的转移曲线及局部性质演变。**a-c**，以 Milli-Q 水作为栅极电解质的器件：漏极电流随栅极电压变化的转移曲线（**a**）以及相应的局部电学（**b**）和力学（**c**）响应。在高栅极电压下，源极上方额外的力学变化在 0.5 V ≤ V_{GS} ≤ 0.8 V 范围内可逆（见**c**中的绿色曲线）。**d-e**，对以 10 mM NH_4Cl 作为栅极电解质的器件进行与**a-c**相同的测量，显示出离子特异性效应；在高栅极电压下，源极上方未观察到额外的力学变化。

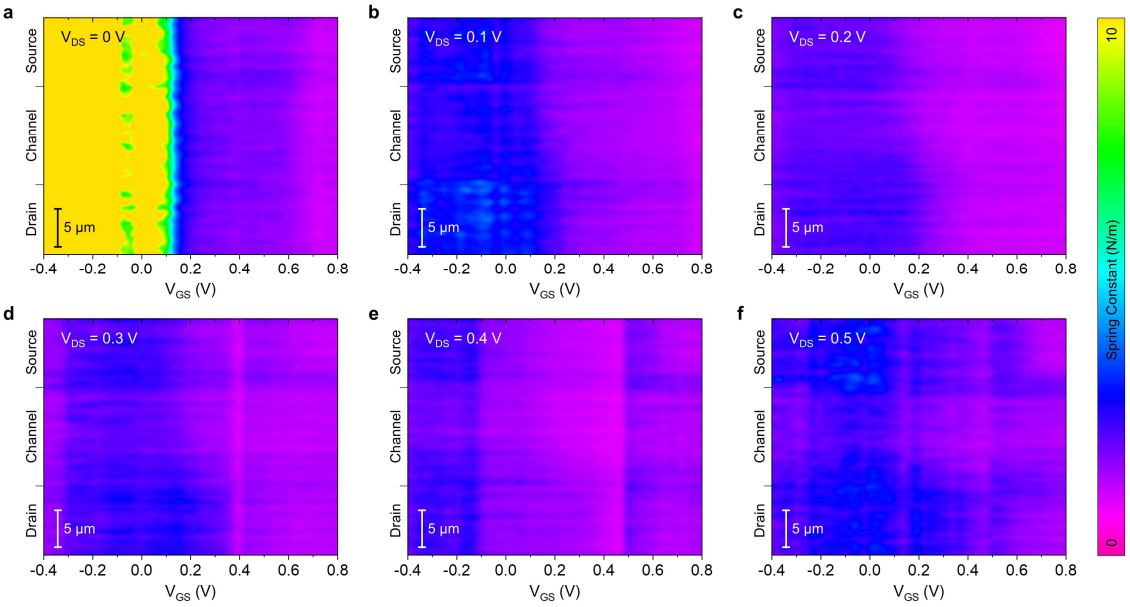


图 S9. BBL 有机电化学晶体管的栅极和漏极偏压依赖的有效弹簧常数。a-f, 展示了有机电化学晶体管器件从初始状态开始并在多模态测量过程中进行栅极电压循环后的有效弹簧常数，漏极偏压依次增大：V_{DS}= 0 V（**a**）、0.1 V（**b**）、0.2 V（**c**）、0.3 V（**d**）、0.4 V（**e**）和 0.5 V（**f**）。这些数值根据对应于正文图 1 和图 2 以及图 S5 的压痕斜率数据集得出，反映了器件各处的局部力学响应。