

pH敏感有机电化学晶体管 I - V 特性及其电压依赖性

李诗嘉 王振兴 牛焱 王彬 桑胜波 张文栋 高杨 冀健龙

I - V characteristics and voltage dependence of pH-sensitive organic electrochemical transistors

Li Shi-Jia Wang Zhen-Xing Niu Yan Wang Bin Sang Sheng-Bo Zhang Wen-Dong Gao Yang Ji Jian-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 138501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220241

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220241>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电化学老化衰退模型的锂离子动力电池外特性

External characteristics of lithium-ion power battery based on electrochemical aging decay model

物理学报. 2022, 71(3): 038803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211401>

包含液相扩散方程简化的锂离子电池电化学模型

Electrochemical model of lithium ion battery with simplified liquid phase diffusion equation

物理学报. 2019, 68(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190159>

基于二维有机无机杂化钙钛矿的薄膜晶体管

Thin film transistor based on two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite

物理学报. 2020, 69(19): 198102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200701>

不同堆垛结构二硫化铼/石墨烯异质结的光电化学特性

Photochemical properties of rhenium disulfide/graphene heterojunctions with different stacking structures

物理学报. 2021, 70(9): 098203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201904>

双极型晶体管总剂量效应的统计特性

Statistical characteristics of total ionizing dose effects of bipolar transistors

物理学报. 2021, 70(13): 136102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201835>

氮/硫共掺杂多孔碳纳米片的制备及其电化学性能

Nitrogen/sulfur co-doped porous carbon nanosheets and its electrochemical performance

物理学报. 2018, 67(23): 238103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181524>

pH 敏感有机电化学晶体管 I - V 特性及其电压依赖性*

李诗嘉¹⁾ 王振兴¹⁾ 牛焱¹⁾ 王彬¹⁾ 桑胜波¹⁾
张文栋¹⁾ 高杨²⁾ 冀健龙^{1)2)3)†}

1) (太原理工大学信息与计算机学院, 微纳传感与人工智能感知山西省重点实验室, 晋中 030600)

2) (西南科技大学信息工程学院, 绵阳 621010)

3) (清华大学集成电路学院, 北京 100084)

(2022 年 2 月 7 日收到; 2022 年 3 月 18 日收到修改稿)

pH 敏感的有机电化学晶体管有望广泛用于可穿戴电子设备进行生理指标原位监测. 然而, pH 敏感的有机电化学晶体管电流-电压 (I - V) 特性关系尚不明确, 这严重制约其设计、优化与应用等方面的发展. 本文联合电化学平衡方程与栅极/电解液、半导体沟道/电解液界面微分电容串联物理模型构建了 pH 敏感的有机电化学晶体管 I - V 特性方程. 进一步, 以聚 3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐为半导体层材料, 以 pH 敏感聚合物 (聚 3,4-乙烯二氧噻吩/溴百里酚蓝) 修饰晶体管栅极, 构建 pH 敏感的有机电化学晶体管. 测试晶体管输出、转移及 pH 响应特征, 验证 I - V 特性方程的有效性. 实验结果表明, 该有机电化学晶体管的 pH 检测灵敏度为 $0.22 \text{ mA} \cdot \text{pH} \cdot \text{unit}^{-1}$, 并且晶体管 pH 响应具有栅极电压依赖特性. 引入栅极电压多项式进一步修正晶体管 I - V 特性方程. 理论模型对转移曲线实验结果的拟合优度达到 0.998. 峰值跨导对应栅极电压位置、pH 灵敏度响应栅极电压的实验及理论预测结果比较亦可表明修正理论模型的有效性. 研究结果可为基于 pH 敏感有机电化学晶体管的柔性生物传感器设计与制造提供理论支撑.

关键词: 有机电化学晶体管, 电流-电压特性方程

PACS: 85.30.De, 07.07.Df, 81.05.Fb

DOI: 10.7498/aps.71.20220241

1 引言

有机电化学晶体管 (organic Electrochemical Transistors, OECT) 是采用具有离子传导性的栅介质层与有机半导体层的晶体管. 栅极电压 (V_G) 使注入到有机半导体层的离子数量发生变化, 进而调控有机半导体层的电化学掺杂状态^[1]. 以有机半导体层采用聚 3, 4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT:PSS) 为例, 其构成的 OECT 器件跨

导 (g_m) 可高达 57 mS, 具有优异的信号放大能力^[2]. OECT 栅极功能化后可以对特定分析物产生响应. 如 Liang 等^[3] 在 OECT 栅极上修饰适配体, 实现了检出限仅为 10 pmol/L 的腺嘌呤核苷三磷酸 (Adenosine triphosphate, ATP) 传感. Guo 等^[4] 以金电极为栅极, 在其表面修饰自组装膜与 VHH72-SpyCatcher 融合蛋白, 实现了临床样本中 SARS-CoV-2 抗原检测.

pH 是重要的生理指标, 可反映与健康、疾病紧密相关的酸碱平衡^[5]. pH 变化影响诸多生理过

* 国家自然科学基金 (批准号: 52175542)、山西省基础研究计划自然科学面上项目 (批准号: 20210302123136)、重庆市自然科学基金 (批准号: cstc2020jcyj-msxmX0002) 和中国博士后基金 (批准号: 2020M673646) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianlongji@yeah.net

程, 如酶促反应、肿瘤转移、伤口愈合等. 原位评估人体体液 (如汗液、尿液、唾液) pH 水平可为疾病防治提供检测信息. Mariani 等^[6]对 OECT 栅极进行 pH 聚合物修饰, 实现了 $93 \pm 8 \text{ mV} \cdot \text{pH} \cdot \text{unit}^{-1}$ 的超能斯特理论极限灵敏度. Scheiblin^[7]将具有 pH 敏感性的 OECT 接入惠斯通电桥, 构建了免参比电极的 pH 传感器. Demuru 等^[8]则将 pH 敏感 OECT 与离子传感器集成在柔性微流控芯片中, 实现了 pH 值与钠/钾离子浓度同步检测. 目前研究者已通过 pH 敏感 OECT 实现多种体液 (如唾液、汗液) pH 值检测^[9]. 由于具有优异机械柔韧性和超能斯特极限灵敏度, pH 敏感 OECT 有望广泛用于可穿戴电子设备^[10].

OECT 电流-电压 (I - V) 特性关系由 Bernards 于 2007 年提出. 然而迄今 pH 敏感 OECT 的 I - V 特性关系尚不明确, 这导致 pH 敏感 OECT 器件物理研究及结构设计缺乏理论依据. 本文将栅极电化学平衡方程引入微分电容串联物理模型, 修正 Bernards-Malliaras 方程, 从而构建 pH 敏感 OECT 的 I - V 特性关系方程^[11].

2 实验

2.1 仪器与试剂

PTP-1 V 镀膜机 (中国百腾科技 (苏州) 有限公司), LEXT OLS5000 激光共聚焦显微镜 (日本 Olympus 公司), Bruker Dimension Icon 原子力显微镜 (美国 Bruker 公司), PXle-4141 源测量单元

(美国 National Instruments 公司), Corrtest CS2350 电化学工作站 (中国武汉科思特仪器股份有限公司). 3, 4-乙炔二氧噻吩 (3, 4-ethoxyethylene dioxy thiophene, EDOT), 聚 (4-苯乙炔磺酸钠) (poly(4-styrene sulfonate sodium), NaPSS), 溴百里酚蓝 (bromothymol blue, BTB), 氯化钠 (NaCl), 硝酸钾 (KNO_3), 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4), 磷酸盐缓冲液 (phosphate buffer, PBS) 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 二氯对二甲苯二聚体 (dichloro-[2,2]-paracyclophane, Parylene C) 购自上海麦克林生化科技有限公司; 盐酸 (HCl) 购自国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钾 (KOH), 氯化钾 (KCl), 硫酸 (H_2SO_4) 购自西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE), Ag/AgCl 电极与铂丝电极购自上海辰华仪器有限公司.

2.2 实验方法

硅片表面热生长 500 nm 二氧化硅, 并在其表面旋涂光刻胶. 光刻胶图案化后, 依次沉积 20 nm 厚 Ti 层和 500 nm 厚 Au 层. Ti 层用以提高 Au 层和 SiO_2 层之间的黏附. 随后通过金属剥离 (lift-off) 工艺制备包括源极 (S)、漏极 (D)、栅极 (G) 在内的微电极 (图 1(a)). 随后微电极芯片粘结在印刷电路板 (PCB) 上, 并将微电极端子与 PCB 通过 200 μm 直径金丝相连, 用于后续电沉积实验. 为避免金丝、电极引线与电解质溶液接触产生电化学反应, 除 S, D, G 表面及其之间的空隙, 芯片表面其他区域均通过 Parylene C 做钝化处理.

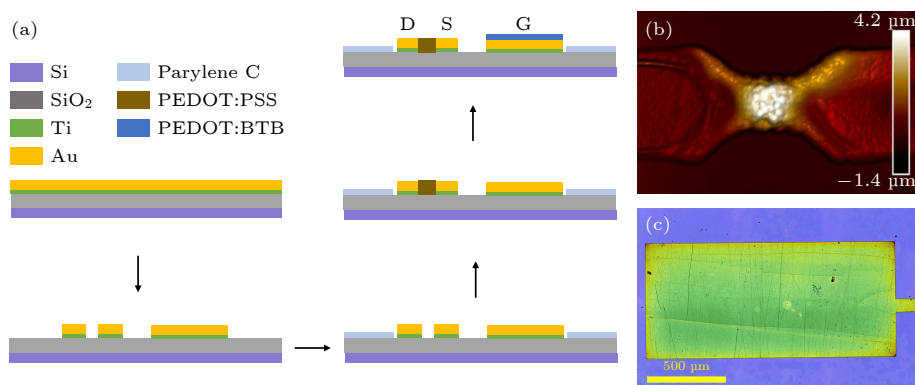


图 1 有机电化学晶体管 (OECT) (a) 结构制备示意图, 其中 S, D, G 分别表示 OECT 的源极、漏极与栅极; (b) OECT 半导体沟道的原子力显微镜测试图; (c) 修饰有 PEDOT:BTB 膜的 OECT 栅极激光共聚焦扫描显微镜测试图

Fig. 1. The organic electrochemical transistors (OECTs): (a) Schematic of structure preparation, S, D, and G represents the source, drain, and gate, respectively; (b) the atomic force microscope image of the semiconductor channel; (c) the laser confocal scanning microscope image of the gate electrode modified with PEDOT:BTB films.

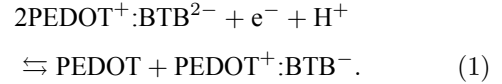
采用 $10^4 \mu\text{mol/L}$ EDOT 和 $10^2 \mu\text{mol/L}$ NaPSS 混合溶液为电解液, 交流电沉积制备 PEDOT:PSS 有机半导体层^[12]. 交流电沉积的驱动电压幅值为 $4V_{\text{pp}}$, 频率为 50 Hz. 为了提高 PEDOT:PSS 膜在水溶液中的稳定性, 电沉积结构表面滴加 $5 \mu\text{L}$ 硫酸 (0.5 mol/L), 在恒温 130°C 条件下退火 10 min. 最后用去离子水去除残留物. 需要说明的是, 硫酸使用可能会影响其在可穿戴生物传感中的应用, 器件稳定性亦可通过掺杂离子液体、或者改变侧链结构等工艺方法进行优化^[13–15]. 通过原子力显微镜观察有机半导体层的形貌 (图 1(b)), 获得其长、宽、高分别为 $10 \mu\text{m}$, $(11.5 \pm 0.4) \mu\text{m}$, $(3.6 \pm 0.3) \mu\text{m}$. 其中, 有机半导体层的长度由源极与漏极的间距所决定, 宽度与高度由 3 处数据平均所得.

采用循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 在 OECT 栅极表面电沉积 PEDOT:BTB 薄膜. 具体的, 将 10 mmol/L EDOT 单体, 1 mmol/L BTB 以及 1 mmol/L PBS 溶于 100 mmol/L KNO_3 水溶液制成电解液^[6]; 以栅极为工作电极, SCE 为参比电极, 铂丝作为对电极; 工作电极的电位扫描范围为 $(0-1 \text{ V vs. SCE})$, 扫描速率为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 实验结果如图 1(c) 所示.

以含 100 mmol/L KNO_3 和 100 mmol/L KH_2PO_4 的 $1\times\text{PBS}(\text{pH} = 5.5)$ 为 pH 基准溶液, 滴加 HCl, KOH 配置具有不同 pH 值的待测溶液, 最后加入 KCl 溶液将所有 pH 溶液的电导率调节至 $(44.82 \pm 0.73) \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. 测量 pH 瞬态响应时, 将 OECT 依次置入不同 pH 值的水溶液中分别进行测试 (约 50 s). 在每次测量完毕后, 使用去离子水快速清洗 OECT 芯片, 并将其置于下 1 个 pH 水溶液中继续测试.

3 pH 敏感 OECT 的 $I-V$ 特性

OECT 以电解质溶液作为栅极电位控制沟道电流的介质. 栅极、半导体沟道与电解质溶液接触会形成双电层. 响应 pH 变化的栅极电位通过串联双电层电容分压后施加在有机半导体层上, 进而控制沟道中载流子的输运. 前期研究表明, PEDOT:BTB 薄膜与水溶液中 H^+ 接触会产生如下化学反应:



该反应条件下, PEDOT:BTB 的电化学势可表示为:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[\text{2PEDOT}^+:\text{BTB}^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{PEDOT}] \cdot [\text{PEDOT}^+:\text{BTB}^-]}, \quad (2)$$

式中, E^0 是 $\text{PEDOT}^+/\text{PEDOT}$ 的标准还原电位. 由于 PEDOT、 $\text{PEDOT}^+:\text{BTB}^-$ 、 $2\text{PEDOT}^+:\text{BTB}^{2-}$ 均处于固相, 其浓度基本保持不变, 因此 (2) 式可简写为

$$E - E^0 = -K \cdot \text{pH}, \quad (3)$$

式中 $K = \frac{RT}{F} \ln 10 = 59.16 \text{ mV}$.

图 2(b) 所示为 pH 敏感 OECT (图 2(a)) 的电路模型. 源极接地, 栅极电位为 V_G , 漏极电位为 V_D , x 处的沟道电位为 $V(x)$, x 处栅极与有机半导体层之间电解液的等电位为 $V_g(x)$. 栅极/电解质界面、电解质/有机半导体层界面的界面电容分别表示为 C_G , C_C . 相应地, 两个界面上的单位长度电容分别为 C_G^0 , C_C^0 . 若有机半导体层长为 L , 则有: $C_G^0 = C_G \frac{dx}{L}$, $C_C^0 = C_C \frac{dx}{L}$. 由于待检测 pH 溶液的电导率较高 ($(44.82 \pm 0.73) \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), 电路模型中忽略了电解质电阻产生的电压降. 需要说明的是,

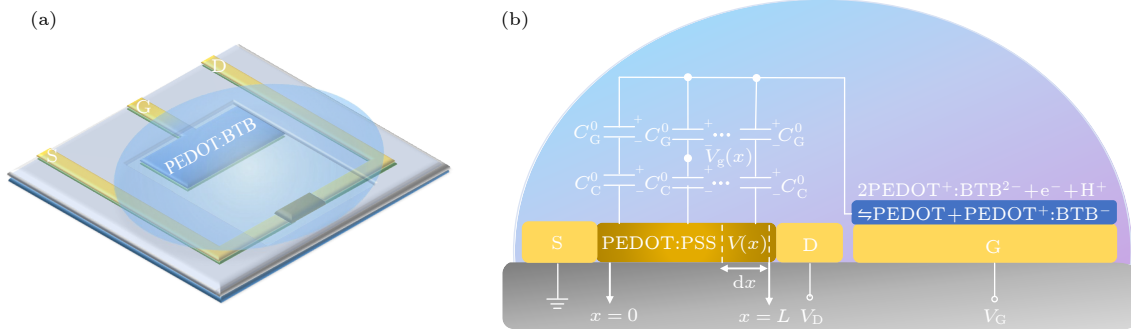


图 2 pH 敏感的 OECT (a) 结构示意图; (b) 电路模型示意图

Fig. 2. pH-sensitive OECTs: (a) Structure schematic; (b) schematic of the circuit model.

为简化理论计算, 有机半导体层包含如下基本假设: 1) 缓变沟道近似假设; 2) 忽略迁移率对于载流子浓度的依赖性.

考虑 PEDOT:BTB 薄膜的 pH 响应 ((3) 式) 时, 实际栅极电位表示为

$$V'_G = V_G - K \cdot \text{pH}. \quad (4)$$

用 Q_s 表示电解质中的净电荷, Q_G , Q_C 分别表示储存于 C_G^0 , C_C^0 的电荷. 假设电解质溶液保持电中性时, $Q_s = 0$, 即:

$$Q_G - Q_C = 0. \quad (5)$$

根据串联电容电路分压原理联立 (4) 式与 (5) 式, 进一步得到 $V_g(x)$ 为

$$\begin{aligned} V_g(x) &= \frac{C_C^0 V(x) + C_G^0 V'_G}{C_C^0 + C_G^0} \\ &= \frac{C_C V(x) + C_G(V_G - K \cdot \text{pH})}{C_{\text{tot}}}, \end{aligned} \quad (6)$$

式中, C_{tot} 为栅极电容 C_G 以及沟道电容 C_C 之和.

OEET 沟道中载流子的输运以电迁移为主. 因此可参考 Bernards-Malliaras 模型获得半导体沟道电流的微分形式为 [11]

$$J(x) = qp(x) \frac{dV(x)}{dx}, \quad (7)$$

式中, μ 为载流子迁移率, q 为元电荷电量, $p(x)$ 为 x 处的载流子浓度. 假设离子与空穴耦合效率为 1, 即从电解液/有机半导体层界面注入的离子转换为等电量的空穴变化时, $p(x)$ 可进一步表示为

$$p(x) = p_0 \left(1 - \frac{Q_C}{qp_0 WH dx} \right), \quad (8)$$

式中, p_0 为有机半导体层的初始载流子浓度, W 为有机半导体层宽度, H 为有机半导体层厚度, Q_C 为从电解液/有机半导体层界面注入的离子所带电荷量. Q_C 与电解液/有机半导体层界面电容两侧的电势 $V(x)$ 与 $V_g(x)$ 密切相关, 具体可表示为

$$Q_C = C^* WH dx [V_g(x) - V(x)], \quad (9)$$

式中, C^* 等于 $\frac{C_C}{WHL}$, 表示单位体积的沟道电容.

联立 (6) 式—(9) 式, 可得:

$$J(x) = qp_0 \left[1 - \frac{V_g(x) - V(x)}{qp_0/C^*} \right] \frac{dV(x)}{dx}. \quad (10)$$

对 (10) 式两端进行积分:

$$\int_0^L J(x) dx = \int_0^{V_D} qp_0 \left[1 - \frac{V_g(x) - V(x)}{qp_0/C^*} \right] dV(x), \quad (11)$$

获得线性区的 $I-V$ 关系为

$$I_{DS,1} = G \left[V_D - \frac{C_G C^* V_D (V_G - K \cdot \text{pH} - \frac{1}{2} V_D)}{qp_0 C_{\text{tot}}} \right], \quad (12)$$

式中, $I_{DS,1}$ 表示 OEET 工作在线性区时, 源漏极回路中的电流; G 表示有机半导体层的初始电导, 且 $G = qp_0 \frac{WH}{L}$.

4 结果与讨论

4.1 理论模型的实验验证

为验证晶体管 $I-V$ 特性 ((12) 式) 的有效性与准确性, 基于图 1(b) 所示 PEDOT:PSS 半导体沟道及图 1(c) 所示修饰有 PEDOT:BTB 膜的栅电极构建 pH 敏感 OEET, 并在 pH 为 7 的水溶液中测量 OEET 输出曲线与转移曲线, 由图 3 结果可知, CV 次数分别是 5, 10, 20 时, V_D 与 V_G 扫描范围内晶体管可近似视为工作在线性区内. (12) 式两侧分别对 C_G 进行偏导, 可得:

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_{DS,1}}{\partial C_G} &= - \frac{GC^* C_C V_D (V_G - K \cot \text{pH} - \frac{1}{2} V_D)}{qp_0 C_{\text{tot}}^2} \\ &= - \frac{WH}{L} \cdot \frac{C^* C_C V_D (V_G - K \cdot \text{pH} - \frac{1}{2} V_D)}{(C_G + C_C)^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

当 V_D 固定为 -0.6 V, (13) 式如满足

$$V_G - K \cdot \text{pH} - \frac{1}{2} V_D > 0, \quad (14)$$

可使得 $\frac{\partial I_{DS,1}}{\partial C_G} > 0$. 而

$$K \cdot \text{pH} + \frac{1}{2} V_D = 0.114 \text{ V}, \quad (15)$$

因此当 $V_G > 0.114 \text{ V}$ 时, $I_{DS,1}$ 将随着 C_G 的增加而增加.

图 4(a) 为 PEDOT:BTB 薄膜/电解液界面电容的 EIS 波特图. 低频激励条件下界面呈现电容性. 图 4(b) 所示界面等效电容 (C_{eff}) 通过公式 $C_{\text{eff}} = 1/(2\pi f \text{Im}(Z))$ 计算获得, 其中, $\text{Im}(Z)$ 为电化学阻抗 (Z) 虚部. 以频率为 10^{-1} Hz 时 C_{eff} 值代表 pH 敏感 OEET 转移曲线扫描时栅极/电解液界面的界面电容 (C_G). 图 4(b) 插图所示, C_G 随着电沉积循环次数增加而增大. 将此结果用于图 3(d) 分析可知: 当 $V_G > 0.192 \text{ V}$ 时, I_{DS} 随着 C_G 的增加而增大, 与 (13) 式结论一致. 需要说明的是: CV 次数

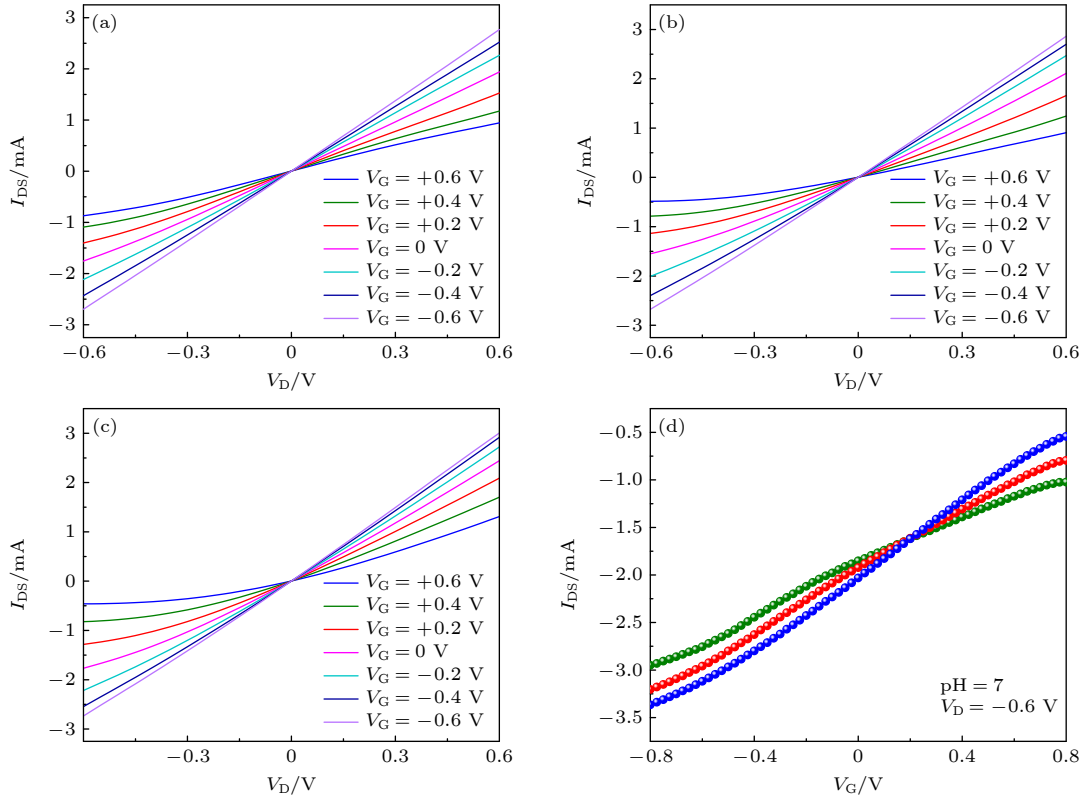


图 3 使用 (a) 5 次、(b) 10 次、(c) 20 次循环伏安法 (CV) 电沉积制备 PEDOT:BTB 膜, 并以此修饰栅极获得的晶体管输出曲线与 (d) 转移曲线, 其中绿色、红色、蓝色转移曲线分别对应于图 (a)、图 (b) 与图 (c)

Fig. 3. Output curves of OECTs, PEDOT:BTB film modifying the gate electrode is obtained by (a) 5 cycles, (b) 10 cycles, and (c) 20 cycles of CV electrodepositions; (d) transfer curves of OECTs, in which the green, red, and blue curves correspond to (a), (b) and (c), respectively.

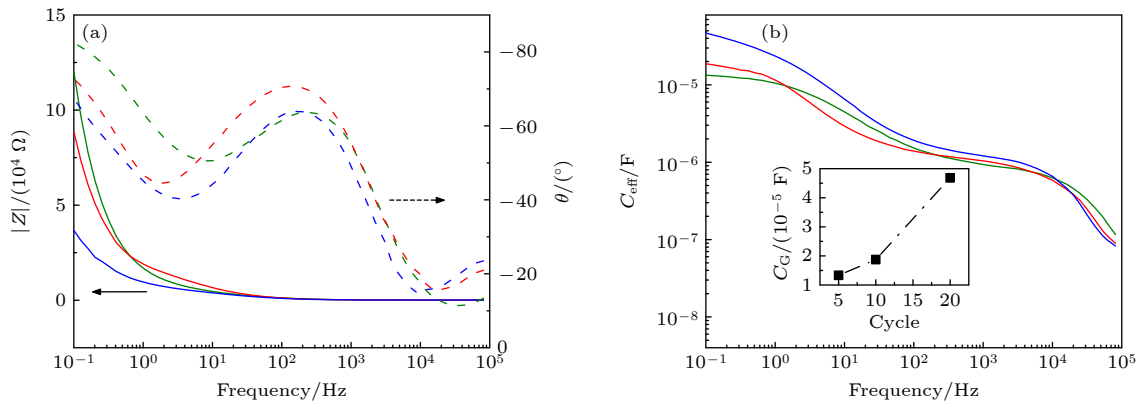


图 4 栅极/电解质界面电容 (C_G) 与 CV 次数关系 (a) 电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 波特图; (b) 由 EIS 获得的 C_G 等效电容 (C_{eff}), 插图用 10^{-1} Hz 处 C_{eff} 表示 C_G , 其值随 CV 次数增大而增大. 绿色、红色、蓝色曲线分别表示 5, 10, 20 次 CV 循环的测试结果

Fig. 4. Relationship between gate/electrolyte interface capacitance (C_G) and CV times: (a) The Bode electrochemical impedance spectroscopy (EIS); (b) the equivalent capacitance of C_G (C_{eff}). The inset shows that C_G , indicated by C_{eff} at 10^{-1} Hz, increases with CV cycles. The green, red and blue curves represent the experimental results using 5, 10, and 20 CV cycles.

分别为 5, 10, 20 时, 转移曲线交点横坐标为 $V_G = 0.192$ V, 与 (15) 式预测结果 (0.114 V) 的偏差可能源于理论分析基本假设与实际情况的差别.

(12) 式两侧对 pH 进行偏导, 得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_{\text{DS},1}}{\partial \text{pH}} &= \frac{KGC^*C_GV_D}{qp_0C_{\text{tot}}} = \frac{WH}{L} \cdot \frac{KC^*C_GV_D}{C_G + C_C} \\ &= \frac{KV_D}{L^2} \cdot \frac{1}{1/C_G + 1/C_C}. \end{aligned} \quad (16)$$

基于 (16) 式可获得 pH 敏感 OECT 的器件设计准则, 包括在固定变量条件下: 1) 提高自由载流子迁移率, 2) 减小沟道长度, 3) 增大有机半导体层/电解液界面电容, 4) 增大栅极/电解液界面电容. 首先, 现有半导体层材料的种类有限, 目前仅有 PEDOT:PSS 实现了商用化, 提高自由载流子迁移率仍是材料领域前沿研究课题^[16]. 其次, 生物传感测试通常采用水溶液作为栅介质, 有机半导体/水溶液界面电容通常在较小范围波动^[17]. 最后, 通过光刻方法能够获得低至 100 nm 的有机半导体沟道长度^[18], 但其进一步减小依赖复杂的工艺流程以及昂贵的实验设备. 因此, 敏感膜的结构优化有可能成为晶体管 pH 响应特性优化的最有效手段.

为此, 进一步实验研究了 PEDOT:BTB 聚合物膜 CV 电沉积次数对于晶体管 pH 响应规律的影响. 由图 4(b) 可知, 当 CV 次数为 5, 10, 20 次时, C_G 分别为 13.33, 18.73, 46.84 μF . Mariani 等^[6]实验证明 PEDOT:BTB 厚度随着 CV 循环次数的增加而增大. 因此推断 PEDOT:BTB 同 PEDOT:PSS 类似, 其与电解液的界面电容 (C_G) 将随着厚度的增加而增大. 进一步, 采用 PEDOT:BTB 薄膜修饰的金电极为 OECT 栅电极, PEDOT:PSS 聚合物膜为 OECT 半导体层, 设置 V_G 为跨导峰值对应栅压 (+0.2 V), V_D 为 -0.6 V 时, 测量晶体管 pH 响应. 图 5(a) 为不同 PEDOT:BTB 薄膜的 pH 瞬态响应, 图 5(b) 是由此获得的 pH 灵敏度随 C_G 变化的曲线. 实验结果表明: 当 CV 次数为 5, 10, 20 次时, 晶体管的 pH 灵敏度分别为 0.10 $\text{mA}\cdot\text{pH}\cdot\text{unit}^{-1}$, 0.13 $\text{mA}\cdot\text{pH}\cdot\text{unit}^{-1}$, 0.18 $\text{mA}\cdot\text{pH}\cdot\text{unit}^{-1}$. 这意味着晶体管的 pH 灵敏度随着 C_G 的增大而增大, 与

(16) 式结论是一致的.

4.2 基于实验结果的模型修正

进一步实验研究发现, OECT 的 pH 响应具有栅极电压依赖性. 图 6(a) 所示为不同栅极电压条件下获得的晶体管瞬态响应. 3 条曲线分别为 V_G 设置 -0.3 V, -0.05 V, +0.2 V 时的晶体管输出电流. 图 6(b) 与图 6(c) 分别为采用 20 次 CV 循环获得 PEDOT:BTB 膜时, OECT 的转移曲线与跨导曲线. 根据跨导定义^[19], 图 6(c) 由图 6(b) 对 V_G 进行一次微分获得. 由图 6(c) 可知, $V_G = -0.05$ V 取在跨导曲线交点附近, $V_G = +0.2$ V 是 pH = 2 的跨导曲线取得极大值时的栅极电压. $V_G = -0.3$ V 与 $V_G = +0.2$ V 关于 $V_G = -0.05$ V 对称分布. 根据图 6(a) 可知, 当 $V_G = -0.05$ V 时, OECT 具有最佳的 pH 响应, 其 pH 检测灵敏度为 0.22 $\text{mA}\cdot\text{pH}\cdot\text{unit}^{-1}$. 稳态测试亦可验证上述实验结果. 表 1 对比了本文与文献报道的 OECT pH 传感性能.

表 1 不同 pH 敏感 OECT 的性能对比
Table 1. Performance comparison of pH sensitive OECTs.

文献	敏感材料	灵敏度 ($\mu\text{A}\cdot\text{pH}^{-1}$)	归一化灵敏度 (pH^{-1})	检测范围
[7]	聚苯胺	5.25	—	5—6.7
[9]	聚苯胺	16	—	4—10
[7]	氧化铌	9.5	—	5—7.3
[8]	氢离子 选择性膜	11	—	4—7
[6]	PEDOT:BTB	—	14.8	2.3—9.2
本文	PEDOT:BTB	220	—	2—9

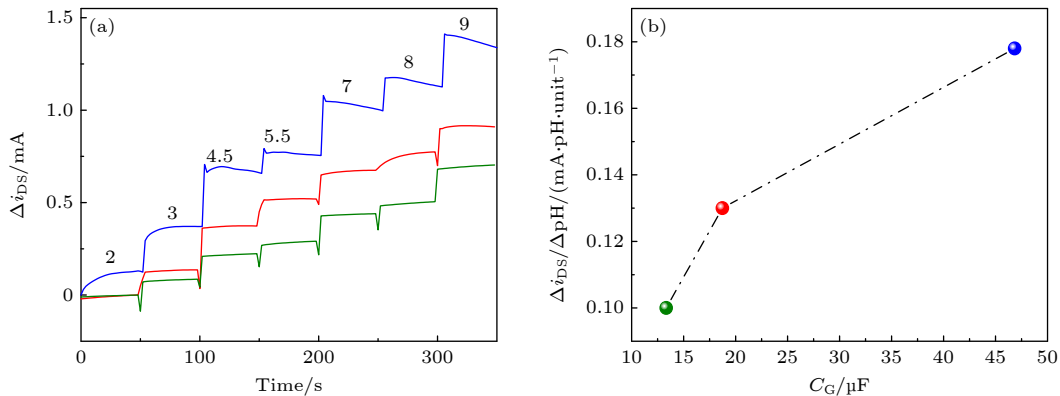


图 5 晶体管 pH 响应与 C_G 的关系 (a) Δi_{DS} 是基于 pH = 2 的源漏极瞬态电流 (i_{DS}) 归一化的 pH 响应; (b) $\Delta i_{DS} / \Delta \text{pH}$ 随着 C_G 的增大而增大. 图中绿色、红色、蓝色数据分别表示采用 5, 10, 20 次 CV 循环的测试结果

Fig. 5. The relationship between the pH sensitivity and CV cycle numbers: (a) Δi_{DS} represents the pH response normalized by the source-drain transient current (i_{DS}) obtained at pH = 2; (b) $\Delta i_{DS} / \Delta \text{pH}$ increases with the C_G increment. The green, red and blue data represent the experimental results using 5, 10, and 20 CV cycles, respectively.

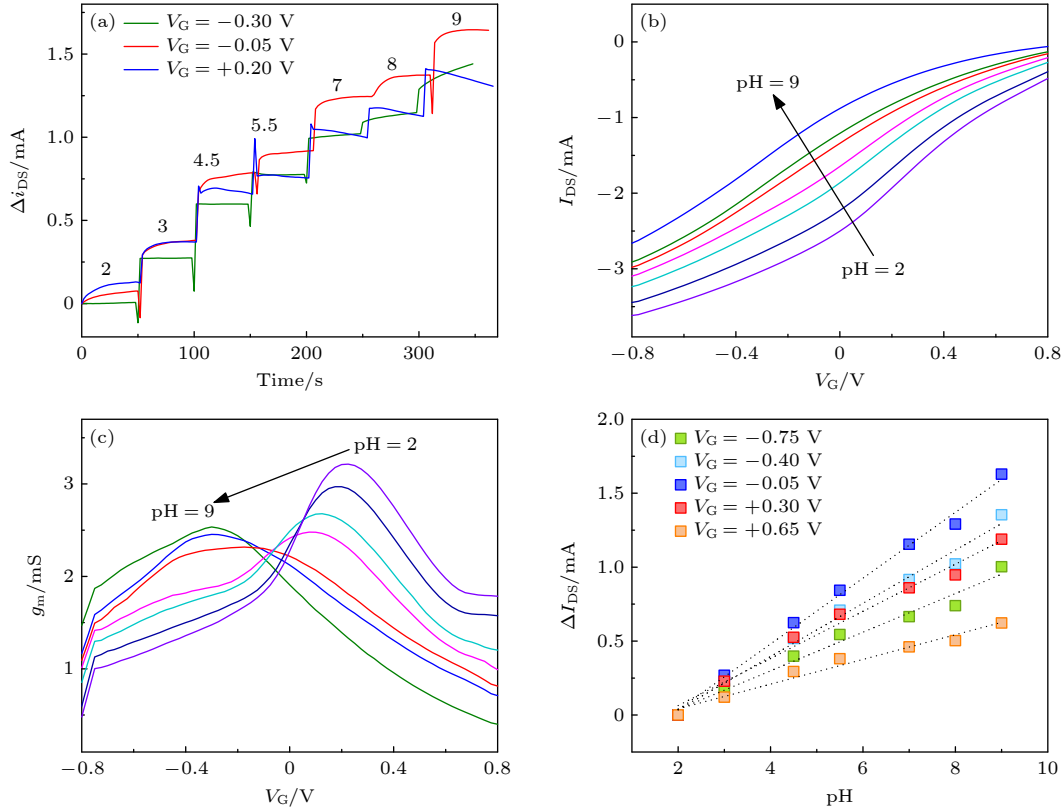


图 6 OEET 对于 pH 值的响应 (a) 不同 V_G 条件下 OEET 瞬态响应电流 i_{DS} 对于 pH 的响应, Δi_{DS} 由任意 pH 条件下的 i_{DS} 与 pH = 2 的值归一化所得; (b) 不同 pH 条件下晶体管的转移曲线; (c) 不同 pH 条件下晶体管的跨导曲线; (d) 不同 V_G 条件下 OEET 稳态响应电流 I_{DS} 对于 pH 的响应, ΔI_{DS} 由任意 pH 条件下的 I_{DS} 与 pH = 2 时的值归一化所得

Fig. 6. The response of OEET to the ambient pH: (a) the effect of V_G on OEETs transient response (i_{DS}), Δi_{DS} is obtained by normalizing i_{DS} under specific pH level and the value at pH = 2; (b) OEETs transfer curves under different pH levels; (c) OEETs transconductance curves under different pH levels; (d) the effect of V_G on OEETs steady-state response (I_{DS}), ΔI_{DS} is obtained by normalizing I_{DS} under specific pH level and the value at pH = 2.

当固定图 6(b) 中栅极电压可获得不同 pH 条件下的稳态电流响应 (I_{DS}). 如图 6(d) 所示, 当 $V_G = -0.05$ V 时, OEET 的 pH 响应曲线具有最大斜率. 因此 OEET 的 pH 响应具有栅极电压依赖性, 但这并不能为 (16) 式准确描述. 因此需在 I - V 特性方程 ((12) 式) 中引入修正项 ((17) 式), 完善理论器件物理模型.

$$f(V_G, \text{pH}) = k_1 \text{pH} V_G^2 + k_2 \text{pH} V_G + k_3 \text{pH} + k_4 V_G^3 + k_5 V_G^2 + k_6 V_G + k_7, \quad (17)$$

$$I_{DS,1} = G \left[V_D - \frac{C_G C^* V_D (V_G - K \cdot \text{pH} - \frac{1}{2} V_D)}{q p_0 C_{\text{tot}}} \right] + f(V_G, \text{pH}). \quad (18)$$

理论模型修正项 ((17) 式) 的构建有三方面考量. 首先, 图 6(c) 所示, 跨导曲线在扫描范围内存在极大值, 并且跨导峰值对应栅压 ($V_G(g_m^*)$) 随着

pH 值发生偏移, 因此修正项 ((17) 式) 中应该包含 V_G 的 3 次项. 其次, OEET 响应 pH 变化的瞬态输出电流依赖于栅极电压, 因此修正项 ((17) 式) 中应该包含 pH 与 V_G 的乘积项. 最后, OEET 的 pH 灵敏度最大值在跨导曲线交叉点附近获得, 因此方程 $\frac{\partial I_{DS,1}}{\partial \text{pH}} = 0$ 的表达式中也应具有 V_G 的 2 次项.

图 7(a) 所示当项式系数 $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7$ 分别取值 $-2.07 \times 10^{-4}, -4.82 \times 10^{-5}, 4.23 \times 10^{-4}, -6.97 \times 10^{-4}, 1.09 \times 10^{-3}, -1.21 \times 10^{-3}, -1.59 \times 10^{-3}$ 时, 由修正理论模型获得转移曲线对实验结果的拟合优度为 0.998. 图 7(b) 所示为根据拟合转移曲线获得的跨导曲线. 图 6(c) 与图 7(b) 所示跨导曲线差异可能源于修正理论模型中“缓变沟道近似”及“迁移率无载流子浓度依赖性假设”对于实验条件的简化^[11]. 峰值跨导对应栅压的位置 (图 7(c)) 以及晶体管 pH 响应的电压依赖性 (图 7(d)) 均可通过修正理论模型进行较为准确的预测. 需要说明的

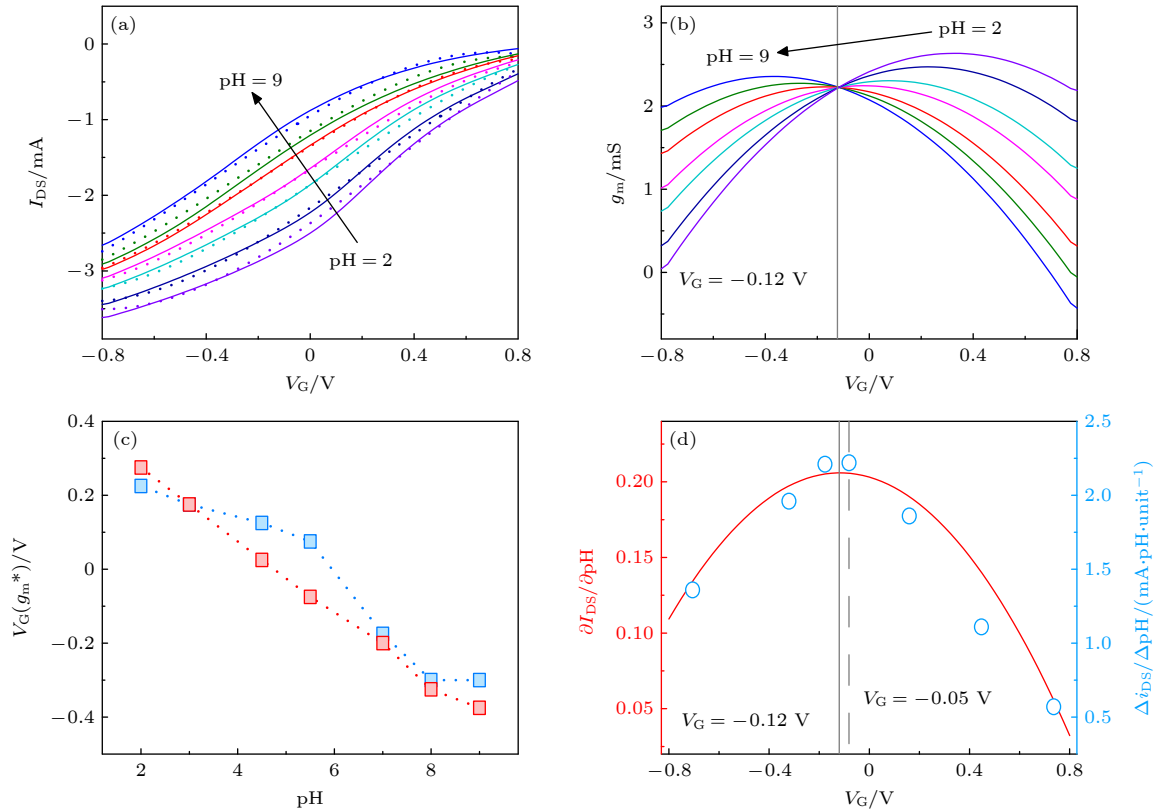


图 7 实验结果与拟合数据比较 (a) OECT 转移曲线; (b) 由拟合转移曲线获得的跨导曲线; (c) 不同 pH 条件下的峰值跨导对应的栅极电压, 蓝色与红色分别代表实验与拟合结果; (d) V_G 对于晶体管 pH 响应的影响, 蓝色与红色分别代表实验与拟合结果

Fig. 7. Comparisons of experimental and fitting results: (a) Transfer curves; (b) transconductance curves derived by the fitting transfer curves; (c) the gate bias corresponding to the peak transconductance under different pH levels; (d) the effect of V_G on the pH response of transistors. The blue and red data in (c) and (d) represent the experimental and fitting results, respectively.

是: 图 3(d) 所示转移曲线交叉点的位置与漏极电压 V_D 相关. 因此, 如需研究不同 V_D 条件下的晶体管 pH 响应, 还需在修正项 ((17) 式) 中引入 V_D 与 pH 的乘积项.

5 结 论

本文构建了 pH 敏感 OECT 的 I - V 特性方程, 通过实验研究验证了数学物理模型的有效性与准确性, 并基于该理论模型提出了 pH 敏感型 OECT 器件设计准则. 为了准确描述晶体管 pH 响应的栅极电压依赖性, 还进一步通过多项式拟合修正了上述 I - V 特性方程. 通过修正理论模型可获得拟合优度为 0.998 的转移曲线结果. 本文研究虽基于 PEDOT: BTB 薄膜, 但理论模型有望应用于基于其他 pH 敏感材料, 如聚苯胺、氧化铱的 OECT 器件物理研究.

参考文献

[1] Rivnay J, Inal S, Salleo A, Owens R M, Berggren M,

- Malliaras G G 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 1
- [2] Donahue M J, Williamson A, Strakosas X, Friedlein J T, McLeod R R, Gleskova H, Malliaras G G 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705031
- [3] Liang Y, Wu C, Figueroa-Miranda G, Offenhaeusser A, Mayer D 2019 *Biosens. Bioelectron.* **144** 111668
- [4] Guo K, Wustoni S, Koklu A, Díaz-Galicia E, Moser M, Hama A, Alqahtani A A, Ahmad A N, Alhamlan F S, Shuaib M, Pain A, McCulloch I, Arnold S T, Grünberg R, Inal S 2021 *Nat. Biomed. Eng.* **5** 666
- [5] White K A, Grillo-Hill B K, Barber D L 2017 *J. Cell Sci.* **130** 663
- [6] Mariani F, Gualandi I, Tessarolo M, Fraboni B, Scavetta E 2018 *Nat. Rev. Mater.* **10** 22474
- [7] Scheiblin G, Coppard R, Owens R M, Mailley P, Malliaras G G 2017 *Adv. Mater. Technol.* **2** 1600141
- [8] Demuru S, Kunnell B P, Briand D 2020 *Adv. Mater. Technol.* **5** 2000328
- [9] Demuru S, Kunnell B P, Briand D 2021 *Biosens. Bioelectron.* **X** 7 100065
- [10] Mariani F, Gualandi I, Tonelli D, Decataldo F, Possanzini L, Fraboni B, Scavetta E 2020 *Electrochem. Commun.* **116** 106763
- [11] Bernards D A, Malliaras G G 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 3538
- [12] Ji J L, Li M M, Chen Z W, Wang H W, Jiang X N, Zhuo K, Liu Y, Yang X, Gu Z, Sang S B, Shu Y 2019 *Nano Res.* **12** 1943

- [13] Moser M, Hidalgo T C, Surgailis J, Gladisch J, Ghosh S, Sheelamanthula R, Thiburce Q, Giovannitti A, Salleo A, Gasparini N, Wadsworth A, Zozoulenko I, Berggren M, Stavrinidou E, Inal S, McCulloch I 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002748
- [14] Wu X, Surendran A, Ko J, Filonik O, Herzig E M, Müller-Buschbaum P, Leong W L 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805544
- [15] Bidinger S L, Han S, Malliaras G G, Hasan T 2022 *Appl. Phys. Lett.* **120** 073302
- [16] He Y, Kukhta N A, Marks A, Luscombe C K 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 2314
- [17] Kim S H, Hong K, Xie W, Lee K H, Zhang S, Lodge T P, Frisbie C D 2013 *Adv. Mater.* **25** 1822
- [18] Yan Y, Chen Q, Wu X, Wang X, Li E, Ke Y, Liu Y, Chen H, Guo T 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 49915
- [19] Rivnay J, Leleux P, Sessolo M, Khodagholy D, Hervé T, Fiocchi M, Malliaras G G 2013 *Adv. Mater.* **25** 7010

I-*V* characteristics and voltage dependence of pH-sensitive organic electrochemical transistors*

Li Shi-Jia¹⁾ Wang Zhen-Xing¹⁾ Niu Yan¹⁾ Wang Bin¹⁾ Sang Sheng-Bo¹⁾
Zhang Wen-Dong¹⁾ Gao Yang²⁾ Ji Jian-Long^{1)2)3)†}

1) (Key Laboratory of Micro-Nano Sensing and Artificial Intelligence Sensing of Shanxi Province, Institute of Information and Computer science, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

2) (Institute of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

3) (Institute of Integrated Circuits, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 7 February 2022; revised manuscript received 18 March 2022)

Abstract

The pH-sensitive organic electrochemical transistors are expected to be widely used in wearable electronic devices for in-situ physiological monitoring. However, the unclear current-voltage relationship seriously hinders it from developing in design, optimization, and application. In the present work, the current-voltage characteristic of pH-sensitive organic electrochemical transistor is investigated by combining the electrochemical equilibrium equation with the series model of differential capacitances formed at gate electrode/electrolyte and semiconductor channel/electrolyte interface. Moreover, a pH-sensitive organic electrochemical transistor is constructed by using poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/polystyrene sulfonate as the semiconductor layer material and modifying the gate electrode with pH-sensitive polymer (poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/bromothymol blue). The effectiveness of the theoretical model is verified by investigating the output, transfer, and pH response characteristics of the pH-sensitive organic electrochemical transistor. The experimental results show that the detection sensitivity can reach up to 0.22 mA·pH·unit⁻¹, and the pH response is gate-bias dependent. Then, a polynomial indicating the gate bias effect is introduced to modify the current-voltage characteristic equation. The goodness of fitting the theoretical model to the experimental results of transfer curves is found to be 0.998. The comparison between experimental and theoretical results of the gate bias corresponding to the peak transconductance and pH sensitivity responding to gate bias can also verify the effectiveness of the modified theoretical model. The results can provide theoretical support for the design and manufacture of pH-sensitive organic electrochemical transistors based flexible biosensors.

Keywords: organic electrochemical transistors, current-voltage characteristics

PACS: 85.30.De, 07.07.Df, 81.05.Fb

DOI: 10.7498/aps.71.20220241

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52175542), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 20210302123136), the Natural Science Foundation Project of Chongqing, China (Grant No. cstc2020jcyj-msxmX0002), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2020M673646).

† Corresponding author. E-mail: jianlongji@yeah.net