

前 言

20 世纪 50 年代, 法国科学家安德烈·贝纳诺斯(André Bernanose)首次在有机材料中观察到电致发光现象, 这一发现为日后有机电子学的发展奠定了基础。经过半个多世纪的发展, 有机电子学逐渐发展壮大, 成为一门涵盖多领域的综合性交叉学科。有机电子学的应用边界正从传统的显示与光伏, 向柔性晶体管阵列、柔性人造神经器件及软体机器人等新兴领域深度拓展。这些前沿应用对材料的可印刷加工性、本征柔性及生物兼容性提出了更高要求, 而这也恰恰是分子可设计的有机半导体材料的核心优势所在。随着新材料、新技术的不断涌现及跨学科合作的深入进行, 有机与柔性电子器件有望引领新一轮的技术革新与产业变革。从人们随身携带的智能手机、佩戴的智能手表, 到驱动未来的新能源汽车, 再到构建智慧生活的家居系统, 有机电子学正以前所未有的深度融入这些领域, 不断催生技术创新, 悄然提升着人们的生活品质与体验。

本书由 8 章构成, 第 1 章对有机与柔性电子学这一领域进行简要的介绍, 内容包括有机与柔性电子学的发展历程及应用需求。第 2 章对有机与柔性电子器件中最重要载流子传输层——有机半导体进行概述, 从有机半导体的种类出发, 对有机半导体的电荷传输机制、结晶机理、材料制备工艺、材料、图案化及柔性有机半导体器件的应用进行阐述。第 3 章对有机与柔性电子器件的绝缘层——介电材料的种类、极化及在器件中的应用进行分析和解释。第 4 章系统地阐述有机场效应晶体管的发展和器件原理, 迁移率、阈值电压和亚阈值斜率等重要参数和载流子传输机制, 有机场效应晶体管的制备技术及构筑工艺对晶体管性能的影响, 最后对有机场效应晶体管的应用进行介绍。基于第 4 章的内容, 第 5 章围绕有机场效应晶体管存储器的发展、基本结构和原理、材料及器件设计进行阐述。神经形态电子器件是类似生物体大脑工作方式的人工神经网络, 人们希望能够通过这样的硬件来实现类脑处理的功能。因此在第 6 章, 对神经形态电子器件及其结构, 以及该器件的功能和仿生应用进行了系统介绍。第 7 章和第 8 章则对有机场效应晶体管传感器和柔性可拉伸电子器件这些被广泛研究的有机电子器件进行详细的说明。

作为有机化学、材料学、物理学和电子科学与技术等多学科交叉融合的产物, 有机与柔性电子器件正日益凸显在现代科技领域中的巨大潜力和应用价值。这类器件的发展与应用, 不仅打破了传统无机刚性半导体电子学的局限, 也为电子科技领域注入了新的生机与活力。有机半导体材料作为有机与柔性电子器件的核心, 凭借其多样的分子结构和丰富的物理化学性质, 展现出了无与伦比的优势, 进而在智能传感、可穿戴设备和神经形态电子等领域具有广阔的应用前景。

本书的撰写得到了作者所在课题组的其他老师及学生的鼎力支持, 谨致以诚挚谢意。

鉴于有机与柔性电子领域发展迅猛且涉及多学科交叉，书中对某些新兴进展或跨领域细节的把握恐难尽善尽美，恳请各位专家和读者批评指正，以助本书不断完善。

徐文涛

2026 年 5 月

目 录

第 1 章 有机与柔性电子学	1
1.1 有机与柔性电子学简介	1
1.2 有机电子学	2
1.2.1 有机电子学的发展历程	2
1.2.2 有机电子学的应用	3
1.3 柔性电子学	4
1.3.1 柔性电子的需求	5
1.3.2 柔性电子的应用	5
第 2 章 有机半导体	7
2.1 有机半导体简介	7
2.2 有机半导体的电荷传输机制	8
2.3 有机半导体的结晶机理	9
2.4 有机半导体材料制备工艺	11
2.4.1 旋涂	11
2.4.2 溶液涂布	12
2.5 有机半导体材料	13
2.5.1 p 型有机半导体	13
2.5.2 n 型有机半导体	14
2.5.3 有机单晶半导体	14
2.6 有机半导体的图案化	15
2.7 柔性有机半导体器件的应用	18
第 3 章 介电材料	21
3.1 介电材料简介	21
3.2 介电材料的极化	23
3.2.1 电介质极化	23
3.2.2 极化的类型	24
3.3 介电材料的应用	26
3.3.1 低 K 介电材料应用	26
3.3.2 高 K 介电材料应用	27
第 4 章 有机场效应晶体管	30
4.1 有机场效应晶体管的发展及原理	30
4.1.1 有机场效应晶体管的发展	31

4.1.2	有机场效应晶体管的结构和基本原理	31
4.2	有机场效应晶体管的基本参数	33
4.2.1	迁移率	33
4.2.2	阈值电压	34
4.2.3	接触电阻	35
4.2.4	迟滞	35
4.2.5	栅极漏电	35
4.2.6	亚阈值斜率	36
4.2.7	输出电导	36
4.2.8	有机场效应晶体管的能级结构	37
4.3	有机场效应晶体管的材料构成	38
4.3.1	有机场效应晶体管衬底的材料	38
4.3.2	有机场效应晶体管栅极的材料	38
4.3.3	有机场效应晶体管绝缘层的材料	39
4.3.4	有机场效应晶体管半导体层的材料	39
4.4	有机场效应晶体管中的电荷传输	43
4.4.1	电荷传输的相关特性	43
4.4.2	电荷传输模型	44
4.4.3	电流-电压特性	45
4.5	有机场效应晶体管的制备技术	46
4.5.1	热蒸发	46
4.5.2	溶液沉积	46
4.5.3	聚合物化学气相沉积	47
4.5.4	其他适用的 PVD 和 CVD 工艺	47
4.5.5	图案化操作	48
4.6	构筑工艺对器件性能的影响	49
4.6.1	源漏极接触	49
4.6.2	栅极电介质(栅介质)	51
4.6.3	空气敏感度和封装性	52
4.7	有机场效应晶体管的应用	52
4.7.1	显示器	53
4.7.2	传感器	53
第 5 章	基于有机场效应晶体管的存储器	55
5.1	存储器的发展	55
5.2	有机场效应晶体管存储器简介	56
5.2.1	有机场效应晶体管存储器的基本结构	56
5.2.2	有机场效应晶体管存储器的基本原理	57
5.3	有机场效应晶体管存储器的材料	59

5.3.1	电极材料	59
5.3.2	有源层半导体材料	59
5.3.3	绝缘层介电材料	60
5.4	浮栅型有机场效应晶体管存储器	61
5.4.1	浮栅型有机场效应晶体管存储器的工作原理	61
5.4.2	浮栅型有机场效应晶体管存储器的器件设计	62
5.5	聚合物驻极体型有机场效应晶体管存储器	65
5.5.1	聚合物驻极体型有机场效应晶体管存储器的工作原理	65
5.5.2	聚合物驻极体型有机场效应晶体管存储器的器件设计	66
5.6	铁电型有机场效应晶体管存储器	67
5.6.1	铁电型有机场效应晶体管存储器的工作原理	67
5.6.2	铁电型有机场效应晶体管存储器的器件设计	68
第 6 章	基于有机场效应晶体管的神经形态电子器件	71
6.1	神经形态电子器件简介	71
6.2	神经形态电子器件仿生功能	72
6.2.1	人脑神经网络信息处理机制	72
6.2.2	短时程突触仿生	73
6.2.3	长时程突触仿生	77
6.3	神经形态电子器件分类	79
6.3.1	忆阻器结构	79
6.3.2	双电层结构	80
6.4	神经形态电子器件仿生应用	81
6.4.1	树突整合功能的实现	81
6.4.2	神经运算功能的实现	83
6.4.3	躲避障碍功能的实现	85
6.4.4	生物信号传导功能的实现	85
6.4.5	视觉感知系统的实现	86
6.4.6	嗅觉感知系统的实现	90
6.4.7	味觉感知系统的实现	91
6.4.8	人工柔性触觉神经的实现	92
第 7 章	有机场效应晶体管传感器	94
7.1	有机场效应晶体管传感器简介	94
7.2	基于有机场效应晶体管的光传感器	96
7.2.1	光电晶体管简介	96
7.2.2	有机光电晶体管	97
7.2.3	有机光电晶体管的工作机制	101
7.3	基于有机场效应晶体管的压力传感器	103
7.3.1	OFET 电阻型压力传感器	103

7.3.2	OFET 电容型压力传感器	105
7.3.3	OFET 压电型压力传感器	107
7.4	基于有机场效应晶体管的化学传感器	108
7.4.1	基于有机场效应晶体管电化学传感器简介	108
7.4.2	化学气体传感器	109
7.4.3	OFET 传感器的应用	111
第 8 章	柔性可拉伸电子器件	113
8.1	柔性可拉伸电子背景介绍	113
8.2	柔性可拉伸电子材料	113
8.3	柔性可拉伸导电纤维材料的制备方法	117
8.3.1	湿法纺丝	119
8.3.2	干法纺丝	119
8.3.3	凝胶纺丝-热拉伸法	120
8.3.4	浸渍涂层法	121
8.3.5	物理沉积法	121
8.3.6	化学还原法	122
8.3.7	柔性可拉伸电极及传感器的设计	122
8.4	柔性可拉伸电子器件的应用	124
8.4.1	柔性可拉伸储能器件	125
8.4.2	柔性可拉伸传感器	127
8.4.3	柔性可拉伸可穿戴集成器件	129
8.4.4	柔性可拉伸电子的其他应用	133
参考文献		135

第 1 章 有机与柔性电子学

1.1 有机与柔性电子学简介

在过去的两个多世纪里，人类文明以前所未有的速度疾驰前行。从最初的手工劳作，到工业革命的机械化生产，再到 19 世纪末和 20 世纪初的电气化浪潮，人类生产力的提升可谓日新月异，但真正引领时代飞跃的，无疑是 20 世纪中叶后计算机技术的迅猛发展。

20 世纪 40 年代，晶体管的问世犹如一道曙光，宣告了半导体时代的来临。这一小巧的器件迅速取代了庞大且低效的真空管，成为电子设备的核心组件。仅仅过了不到 20 年，集成电路(integrated circuit, IC)的出现更是将半导体技术推向了新的高峰。通过将多个晶体管和其他电子元件集成在一块微小的硅片上，集成电路实现了前所未有的数据处理速度和存储能力，同时也极大地降低了生产成本和能耗。然而，随着集成电路中的器件尺寸不断缩小，摩尔定律——集成电路上可容纳的元器件数量每 18~24 个月增加一倍，逐渐逼近了其物理极限。散热问题、量子效应以及制造成本的上升，都使得传统的半导体技术面临前所未有的挑战。在此背景下，人类逐步进入了一个全新的时代——后摩尔时代。

回望历史，我们可以清晰地看到半导体技术的演进脉络。早在 19 世纪末，卡尔·费迪南德·布劳恩和约翰·安布罗斯·弗莱明等先驱者的创新就为半导体时代的到来奠定了基础。他们分别发明了阴极射线管和真空二极管，这些颇具革命性的器件，为后来的电子管时代铺平了道路。而真正将电子技术推向新纪元的，是德·福雷斯特于 1906 年发明的真空三极管。这种器件通过引入第三个电极——栅极，实现了从整流器到放大器的跨越，从而极大地推动了无线电通信和长途电话的发展。然而，真空三极管也存在着体积庞大、能耗高、发热严重及难以小型化等明显的局限性。

为了解决这些问题，20 世纪 20 年代中期，科学家们开始探索用固态器件替代真空三极管的可能性。这一思路基于热离子发射原理的替代方案，旨在寻找一种更小、更快、更节能的新型电子器件。1925 年，朱利叶斯·埃德加·利林菲尔德获得了一项具有划时代意义的专利，他提出了一种全新的电流控制方法和装置——场效应晶体管(field effect transistor, FET)的雏形。尽管当时的技术条件还无法完全实现这一概念，但这一创见无疑为后来的半导体技术发展指明了方向。经过数十年的努力和研究，场效应晶体管终于从理论走向了实用。特别是金属-氧化物-半导体场效应晶体管(metal oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET)的出现，更是将半导体技术推向了新的巅峰。这种器件不仅具有极高的输入阻抗和极低的噪声，还能实现高速开关和低功耗操作。因此，它迅速成为计算机、移动通信设备和其他微电子设备的核心组件。

半导体革命的影响深远而广泛。它不仅给计算、信息处理、通信和数据存储等领域带来了翻天覆地的变化，还催生了新的研究方向——有机半导体。与无机半导体相比，

有机半导体在材料来源、加工工艺和使用成本等方面具有独特的优势。尽管其早期载流子传输性能较差,但随着技术的不断进步和研究的深入,有机半导体器件的应用前景逐渐显现。它们为实现大批量、低成本的电子器件生产提供了可能性,例如,通过印刷技术加工有机半导体材料来制造射频识别(radio frequency identification, RFID)标签、柔性显示屏等新型电子产品。

然而,当前的半导体技术仍面临着一些挑战和限制。例如,集成电路主要采用刚性硅衬底进行制备,这导致集成电路芯片存在易断裂、不可弯折的问题。这与柔软、弹性和灵活的生物系统存在机械上的不相容性,限制了其在多个领域的应用。为了突破这些限制,柔性电子研究逐渐成为热点。柔性电子技术旨在开发能够在弯曲、拉伸和折叠状态下工作的电子设备,以满足日益增长的可穿戴设备、生物医学应用等需求。这一技术的发展将为未来的电子产品带来更加广阔的应用前景,从智能服装到可植入医疗设备,都将受益于这一技术的创新。

1.2 有机电子学

1.2.1 有机电子学的发展历程

有机电子学的历史可以追溯到 20 世纪 70 年代,导电聚乙炔的意外合成引发了全球范围的广泛关注。这一发现不仅揭示了有机材料可以导电的事实,更开启了有机电子学的新篇章。随后,白川英树、艾伦·马克迪尔米德和艾伦·黑格在 2000 年共同被授予诺贝尔化学奖,以表彰他们在导电聚合物(conducting polymer, CP)领域的开创性贡献。随着时间的推移,有机电子学逐渐发展壮大,成为一门涵盖多个领域的综合性学科。

1948 年的 Förster 共振能量转移理论和 1956 年的电荷转移理论(Marcus theory)也为有机电子学提供了重要的理论支撑。这些理论不仅揭示了有机电子材料中的能量传递和电荷转移机制,还为有机电子器件的设计和优化提供了有力的指导。

在有机电子学的发展历程中,电子整流器的研究逐渐从无机领域转向有机领域。有机半导体层(有源层)叠在硅片上的器件展现出高度不对称的电流特性,为有机电子学的研究开辟了新的方向。有机半导体材料曾一度被认为具有较低的载流子迁移率,但后续的研究却颠覆了这一认知。科学家们通过精心设计和优化有机材料的结构,成功提高了其载流子迁移率,这一突破推动了有机场效应晶体管的发展,为有机电子学注入了新的活力。随后,柯达公司发布的双层结太阳能电池和有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED)的里程碑式成果更是将有机电子学推向了新的高度。

柯达公司的邓青云和史蒂夫·范·斯莱克于 1987 年发明的 OLED 彻底改变了显示技术领域的格局。OLED 的独特优势,如自发光、广视角、高对比度以及出色的色彩表现力,使其迅速成为高端显示市场的宠儿。溶液处理技术因能够简便地制造大面积器件被广泛应用,荧光 OLED 的量子效率也通过引入含有重金属原子的有机分子得到显著改善。这些技术突破为 OLED 显示产业的发展奠定了坚实基础。

有机与柔性电子器件具有广泛的应用,从商业化程度极高的 OLED 显示器和红外检

测设备,到充满潜力的可印刷有机太阳能电池,再到在集成电路和传感器中发挥重要作用的有机场效应晶体管(organic field-effect transistor, OFET),这些应用无不体现了有机电子学的巨大价值和深远影响。

尽管 OLED 在能效上已经超越了传统的无机 LED 显示器,但在大规模制造过程中,所使用的有机材料的稳定性和可加工性仍然是一大技术挑战。在柔性基板上制造显示器、OLED 及可印刷大面积太阳能电池等新型应用,仍存在一系列技术瓶颈。

在有机太阳能电池方面,2010 年成功推导出的有机异质结的理想二极管方程是又一重要里程碑。这一成果不仅深化了对有机太阳能电池工作机制的理解,还推动了有机半导体器件向商业化和产业化方向发展。如今,有机太阳能电池已经成为新能源领域的研究热点之一,其具有低成本、高效率的特点,有望在未来能源市场中占据重要地位。

展望未来,有机电子学的发展前景仍然十分广阔。随着新材料、新技术的不断涌现及跨学科合作的深入进行,有机电子学有望引领新一轮的技术革新和产业变革。从智能手机、可穿戴设备到新能源汽车、智能家居等领域,有机电子学都将发挥越来越重要的作用,为人类创造更加美好的生活。

1.2.2 有机电子学的应用

有机电子学作为有机化学、物理学和电子工程学三门学科的交汇点,在现代科技领域中展现出巨大潜力和应用价值。有机材料,作为有机电子学的核心,拥有独特的分子结构和多样化的物理化学性质。这些特性使得有机材料在电子学领域中展现出了显著的优势。例如,有机材料的柔韧性、可塑性及易于大面积制备等特点,使得它们在柔性电子、可穿戴设备等领域具有良好的应用前景。

在众多有机电子器件中,OLED 无疑是最具代表性的器件之一。OLED 技术利用有机材料的自发光特性,实现了高亮度、高对比度、色彩鲜艳及节能环保的显示效果。如今,OLED 屏幕已成为高端显示市场的标配,广泛应用于智能手机、平板电脑、高清电视及大型广告牌等。消费者对于 OLED 屏幕的认可,不仅源于其出色的显示效果,更在于其对眼睛的保护及节能环保的贡献。

除了显示技术,有机电子学在绿色能源领域也展现出了显著的应用潜力。有机太阳能电池作为一种新兴的光伏器件,可通过光电转换效应将太阳能转化为电能。相较于传统的无机太阳能电池,有机太阳能电池具有质量轻、柔韧性好、制造成本低及可大面积制备等优势。这些优势使得有机太阳能电池在太阳能的广泛应用中脱颖而出,为太阳能产业的发展注入了新的活力。

同时,在医疗诊断和环境监测领域,有机传感器逐渐发挥着日益重要的作用。这些传感器利用有机材料的高灵敏度特性,可实现对各种生物分子、气体和污染物等的实时检测。例如,在医疗诊断中,有机生物传感器能够准确检测血糖、尿酸等生物指标,为疾病的早期诊断和治疗提供技术支持。而在环境监测中,有机气体传感器则可用于实时监测室内空气质量、工业废气排放等,为环境保护和安全生产提供重要保障。这些传感器的广泛应用,不仅提高了医疗诊断和环境监测的准确性和效率,更为公共健康和生活质量提供了有力保障。

有机电子学的不断进步和创新,正在深刻改变着人类的生活方式与生产方式。从智能手机到平板电脑,从太阳能电池到医疗传感器,有机电子学的应用已经渗透到人们生活的众多领域。未来,随着有机材料性能的不不断提升和制造成本的持续降低,有机电子器件将在更多领域得到广泛应用。我们有理由相信,有机电子学将继续推动现代科技的飞速发展,为人类的进步和繁荣作出重要的贡献。

1.3 柔性电子学

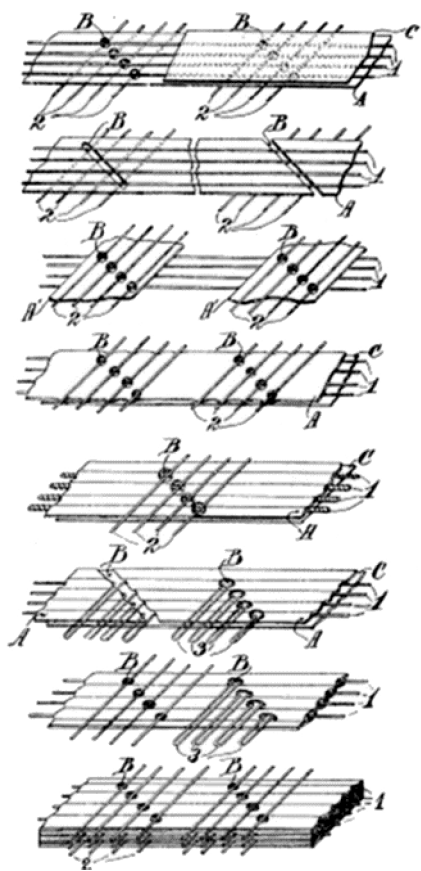


图 1-1 阿尔伯特·汉森 1903 年向美国专利局提交的名为“电缆”的专利

柔性电子领域被视为半导体技术发展的自然延续。自 20 世纪初,科学家便开始探索电子器件与柔性基材相结合的可能性。1903 年,阿尔伯特·汉森在美国专利局获得了一项重要专利,其核心特征是在石蜡纸基层上布设并连接了金属导条。图 1-1 展示了这份原始专利申请的图像。尽管这一构造看似简单,却深刻地揭示了电子产品与柔性基材相结合的创新理念。

此后,单层或多层金属互连的设计和材料不断取得突破。这些进展多由印刷电路行业率先报道,但是它们的主要关注点仍集中在刚性基板上的金属互连技术。然而,柔性电子领域的发展持续推动着行业向更加灵活、多样化的方向演进。

对柔性电子电路的探索可回溯至 20 世纪 70 年代末期,其起源在于从刚性的单晶太阳能电池向非晶薄膜硅太阳能电池的演变。由于非晶材料的沉积及其后续处理能够在较低温度下进行,这使得器件在塑料基板上制造成为可能。基板和有源薄膜均可被弯曲至一定的曲率半径,进而催生了柔性太阳能电池的出现。20 世纪 80 年代,已有关于这种柔性太阳能电池在弯曲状态下的工作性能及其可靠性的初步研究。

进入 20 世纪 90 年代,某些有机材料被证实具有半导体特性。此类薄膜可以通过低温工艺(如蒸发)或基于溶液的工艺来沉积,这为基板与薄膜化学性质兼容的材料在器件制造中的应用开辟了路径。由于有源层和基板都可以是柔性的,柔性有机电子产品应运而生。

进入 21 世纪,多种“转移”技术应运而生,它们能够将结晶材料的薄膜从原始基板上转移到另一块主基板上。与此同时,柔性和可拉伸电子产品在多个领域的应用也相继被报道。2010 年左右,人造皮肤等创新研究开始崭露头角,同时 3D 打印和喷墨打印等新型制造技术的出现使得这些应用能够以更具成本效益的方式实现。

展望未来,新一代的柔性电子产品已经展现出众多引人注目的应用前景,如脑皮层电图记录、心脏健康监测、牙齿健康监测,以及可折叠显示屏等。这些技术的发展不仅为电子产品的创新提供了无限可能,也将为人们的生活带来了更多的便利和健康保障。

1.3.1 柔性电子的需求

传统电子工业历经数十年的发展已经深深地融入人们的生活。其核心基石为硅,硅在地壳中储量丰富,能够以相对较低成本制备微处理器和存储器。硅材料不仅储量丰富,而且可以获得极高纯度的硅,为后续的电子器件制备奠定了坚实的基础。

更为重要的是,硅拥有出色的电子特性,通过添加适量的杂质,还可以对硅的局部电学特性进行调整。此外,硅也具有良好的兼容性,在外部电子电路和硅基电路之间形成高质量的接触,确保各个组件之间信息传输的可靠性。

当前微芯片制造技术已经达到高精密的水平。在几平方厘米的区域内,可以加工出数十亿个晶体管。这些处理器每秒可以执行数百亿次操作,存储能力也达到了前所未有的高度。尽管如此,微芯片制造技术远不及人脑的信息处理与存储能力。

人脑是一个高度复杂的生物结构,其中包含了数十亿个神经元。这些神经元在一个庞大的网络中相互连接。这个“电路”不仅比白炽灯消耗更少的能量,而且能够做出复杂的决定,产生新的想法,为其他类似的“电路”提供灵感。更为重要的是,它甚至可以进行自我研究和学习,不断地优化和提升自己的功能。

诸多科幻作品的最终目标都是实现人脑与互联网的融合,让人类能够直接通过思维与电子世界进行交互。然而,鉴于硅基电子产品与生物世界之间的巨大差异,这一目标目前仍然处于构想阶段。虽然单个晶体管在尺寸和速度上都比单个神经元要小要快,但是神经网络可以支持更多的连接、形成更复杂的网络结构,并且能够处理多种感知信号,因此,晶体管网络在复杂性和功能上无法与神经网络相提并论。

为了实现电子世界与生物世界的互联,科学家们还需要解决一系列亟待解决的问题。如当前硅基电子产品的刚性不可弯折问题。生物组织都是柔软且可弯曲的,因此需要开发出具有生物兼容性的柔性电子器件与系统。这也是近年来柔性电子产品势头不断增强的原因之一。随着科技的不断进步和创新,电子世界与生物世界的完美融合有望实现。

1.3.2 柔性电子的应用

作为近年来科技领域的一个新兴技术方向,柔性电子产品以其独特的可弯曲和可折叠特性,在可穿戴设备领域展现出了巨大的应用潜力。目前,市面上涌现出众多用于健康监测的智能手表和腕带。这些设备通常具备了温度传感、血氧水平传感、心率监测、血压传感等多项功能,并可进行数据处理、显示和无线通信。为用户的日常生活提供了极大的便利,使得健康监测变得更加实时、精准。

尽管这些设备在一定程度上实现了弯曲,但由于其内部部件仍然采用刚性材料制造,因此在曲率半径较小的情况下,它们并不能称为真正的柔性电子产品。这些设备巧妙地利用了单个芯片体积小特点,将其安装在柔性基板上,形成一种电路完全灵活的错觉。实际上,这些小器件只是真正共形电子电路的前身,它们预示着未来所有单独组件都可

以实现柔性化，为用户提供更加出色的体验和舒适性。

柔性电子研究的长期目标之一是将人脑与互联网直接连接。大脑作为人体最为复杂的器官，其表面可以成为放置电极并感知大脑活动的理想起点。目前，这一过程通常需要使用金属传感器节点通过电线连接到大型处理单元来实现。然而，这一精细的操作往往要求患者在专家的监督下进入手术室，因此实现起来难度极大。柔性电子学研究的目标之一便是为大脑制造一个可以放置在皮质表面的电子“袖子”。这种设备可以无线实时获取有关大脑活动的信息，一旦被植入大脑，便可长期工作。它们不仅能够传递大脑活动信息并进行处理，还能从外部获取信息以供驱动。为了实现这一目标，这些设备需要具备极大的柔性、能够大面积制备，并具备处理、存储信息和无线通信等多项功能。

除了在人脑与互联网的连接方面展现出巨大潜力外，柔性电子产品在其他领域也有着广泛的应用前景。例如，在可折叠手机和平板电脑的开发方面，柔性电子产品便有望彻底改变智能手机甚至笔记本电脑的使用方式。市面上已经有一些可折叠手机的例子，但这些设备仍然只能沿着特定的轴进行折叠。真正的可折叠手机将是完全灵活的，它们可以沿着任何轴进行折叠，并可以根据日常所需轻松打包到一个狭窄的空间中。这种特性，使得可折叠手机在未来有望成为便携电子设备的重要形态。

随着材料科学与微纳制造领域的协同发展，柔性电子正逐步克服稳定性与集成度方面的技术挑战，其应用场景也从早期的概念验证拓展至消费电子、物联网等多元领域。可以预见，随着印刷电子技术和柔性封装技术的成熟，兼具功能性与形态适应性的柔性电子产品将深度融入智慧医疗、智能包装等新兴业态，为电子产业开辟新的增长空间。

第 2 章 有机半导体

2.1 有机半导体简介

有机半导体是有机电子器件的重要组成部分。与无机半导体材料相比，有机半导体具有许多独特的优势，如重量轻、成本低、高柔韧性和低温加工特性。虽然有机半导体在性能和稳定性上很难完全取代硅基半导体，但它们有望应用于大面积、柔性和超低成本电子产品的集成电路。通常把含有碳氢键的导电化合物定义为有机半导体，如并五苯(pentacene)、红荧烯(rubrene)和聚 3-己基噻吩等，但是仅含碳的化合物富勒烯或碳纳米管(carbon nanotube, CNT)，并不属于有机半导体。

第一种有机半导体聚乙炔是在 1977 年由乙炔加聚合成的。在用 I_2 蒸气进行简单的非本征掺杂后，聚乙炔获得了与金属相当的电导率。这一发现颠覆了聚合物本身具有电绝缘性的传统观念，并建立了有机半导体这一新的研究领域。由于聚乙炔主链之间的强分子间相互作用和缺乏增溶侧链，聚乙炔不具备溶液加工性，从而限制了进一步的应用和器件集成。经过四十多年的研究，现在的有机半导体材料性能与最初相比发生显著变化；经过大量的研究和技术的发展，有机半导体已经实现了良好的溶解性，以较低的成本实现柔性和轻质装置，并在商业中得到广泛应用，如 OLED、有机场效应晶体管和有机光伏器件。

由于分子结构的多样性，有机半导体化合物中也存在其他的分子间作用力，例如，范德瓦耳斯力、分子单元间电荷转移引起的库仑力、氮原子、氟原子、氰基等与氢原子之间形成的氢键等。在有机材料中，弱相互作用(如范德瓦耳斯力、氢键等)通常导致体系呈现较高的结构无序程度。这种无序行为源自两类机制的协同贡献：其一为动态无序，源于相邻分子间的热运动及分子内振动；其二为静态无序，主要由晶体缺陷等结构不完整性引起。

有机半导体材料一般具有较宽的能带间隙，在室温下将热激发电荷的数量限制在较低水平，因此它们的电导率非常小。在有机半导体器件中使用最广泛的材料，其带隙宽度为 $0.5 \sim 3\text{eV}$ 。与传统无机半导体一样，有机半导体材料的导电性可以通过引入受体或给体的结构来改变，从而分别为材料提供 p 型或 n 型导电特性。此外，它们有很宽的吸收光谱，覆盖范围可延伸至近红外(near infrared, NIR)区域。这一特性使有机半导体成为一些特定光谱区内工作的光发射器和探测器(包括太阳能电池)的理想材料。即使是微小的结构变化或化学官能化，也可能引起半导体分子的光学和电学性质的显著变化。

2.2 有机半导体的电荷传输机制

激子是半导体或绝缘体中的束缚电子-空穴对, 决定了材料丰富的光学和电学性质。如果电子-空穴对的半径小于晶胞尺寸, 库仑束缚较强, 则将其称为弗仑克尔激子或分子激子。如果电子-空穴对的半径比晶胞尺寸大得多, 库仑束缚较弱, 并且具有离域特性, 则将其称为莫特-瓦尼尔激子。在典型的体材料中, 激子由库仑束缚的电子和空穴组成, 它们的波函数在空间上高度重叠, 电荷中心接近重合, 因此净偶极矩为零或极小, 可视作无偶极矩的激子。

在传统的 p-n 结太阳能电池中, 内置电势将光激发的电子和空穴分开。相反, 在有机半导体太阳能电池中可能没有内置电势, 电荷分离需要能量驱动力, 该能量驱动力由给体-受体(donor-acceptor, D-A)界面材料的电子能级差异提供。当电子给体或受体是有机半导体时, 半导体层的低介电常数意味着 D-A 界面上的电荷分离不会产生自由电荷载流子, 而是形成穿过界面的束缚电子-空穴对, 即电荷转移激子。根据有机半导体的典型介电常数和共轭分子的特征尺寸, 可以大致估算出电荷转移激子在 D-A 界面处的结合能比室温下大 1 个数量级。

在光伏器件中, 以结晶的并五苯薄膜为例, 将其夹在导电电极和金属电极之间, 通过在双光子光电发射测量发现, 电荷转移激子的结合能低于 0.5eV。这些电荷转移激子主动量和角动量量子数可以用具有柱对称性的类氢原子薛定谔方程的基本解来描述。其中, 具有 1s 特征的最低位电荷转移激子的结合能比室温下高 1 个数量级以上。电荷转移激子本质上就是激基复合物, 其解离的概率很低。因此不难发现, 在有机异质结太阳能电池中, 电荷分离过程通常涉及热电荷转移激子态。这是由于相较于冷电荷转移激子, 热电荷转移激子受库仑势的束缚更弱, 因而具有更高的离解效率, 有利于自由载流子的生成。此外, 热电荷转移激子的态密度会随着其能量的升高而增加。同时, 在 D-A 界面上, 从给体分子激子到热电荷转移激子的电子耦合强度, 可能高于基于传统能量共振模型所预期的(到冷电荷转移激子的)耦合值。因而, 有机异质结太阳能电池的设计原则可归纳为: 给体中的分子激子与 D-A 界面上的热电荷转移激子之间应存在强电子耦合, 具体的理论模型如图 2-1 所示。

该模型描述了受体中的自由电子与给体中的局域空穴相互作用, 这一近似适用于 D-A 界面上具有显著的结晶度和能带色散的情形。然而, 实际的 D-A 接触可能与模拟的模型有显著差异, 在实际体系中, 可区分出两个极端情形及介于两者之间的多种中间态。

一个极端涉及完全限域的给体与受体相互作用。对于这种局部电荷转移和分离, 特别是在广泛探索的给体-受体(D-A)或给体-桥-受体(donor-bridge-acceptor, D-B-A)分子体系中, 实验和理论研究均已较为成熟。在这类体系里, 初始光激发发生在给电子团中, 随后发生电子转移和电荷分离。在弱电子耦合区, 电荷分离速率可用费米黄金规则描述, 其主要由电子耦合、自由能变化和重组能三者共同决定, 这些微观参数可由量子化学方法计算获得。为了更准确地处理光激发后的多电子体系, 需要采用类似于组态相互作用等理论方法。这类方法中, 体系的激发态一般包含一个关键组分——电荷转移激发态(D^+A^-)。上述量子化学方法已被用于有机光伏中的范德瓦耳斯 D-A 界面的局部电荷分离。

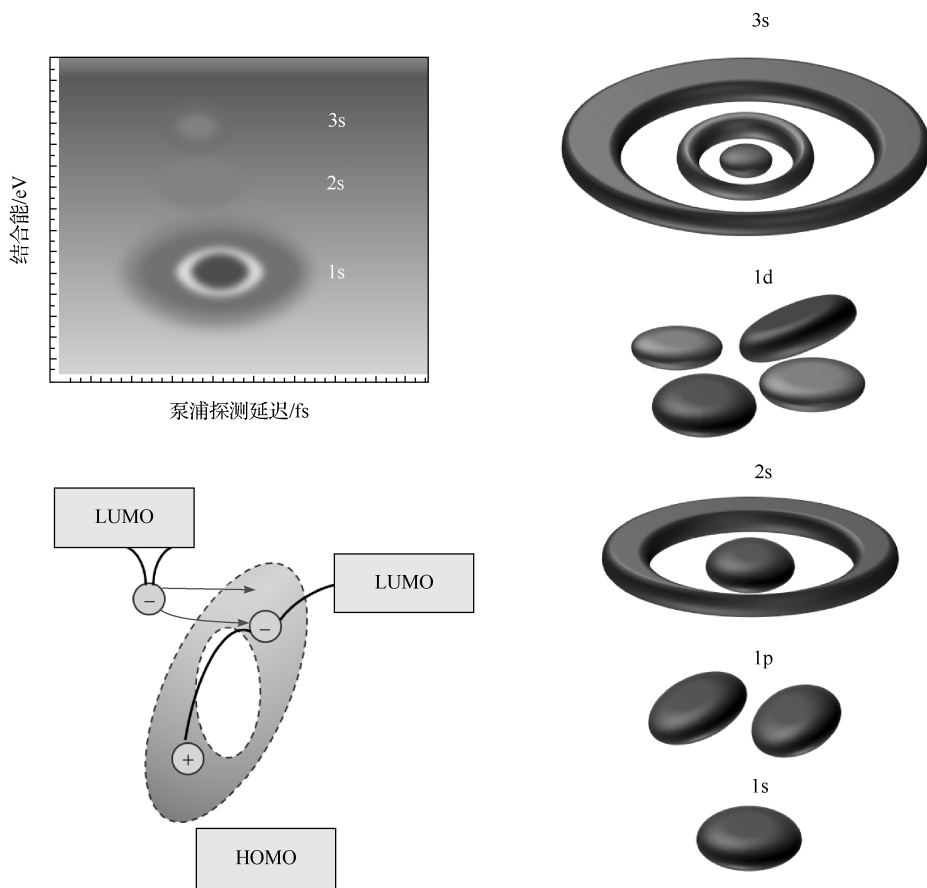


图 2-1 理论模型

另一个极端则是离域给体和离域受体(如晶体 D-A 界面)。由于库仑势存在, 电子和空穴在 D-A 界面上的空间相关性需要引入空间矢量来描述电子与空穴的相对位置。此外, 还需要考虑电子-核耦合以形成自陷激子, 这在 Toyozawa 模型中得到证实。

在有机聚合物 D-A 界面, 仅采用两个极端的模型可能不足以描述实际体系。研究表明, 在已知的 P3HT/PCBM 体系中, 给体和/或受体相具有一定程度的结晶, 这对促进电荷分离具有积极作用。目前在传统分子电荷转移模型中去局域化问题已成为发展有机光伏器件的关键理论/计算的挑战。

2.3 有机半导体的结晶机理

有机半导体晶体具有长程有序性、无晶界、陷阱和缺陷少等优点, 因而能实现高电荷传输效率、长激子扩散长度和长激子寿命等性质, 成为制备高性能半导体器件的理想材料之一。在多种制备方法中, 溶液处理技术因其高效、低成本、大面积制备等优点而得到广泛关注。有机半导体晶体广泛应用于有机场效应晶体管、OLED、有机光伏器件和光电探测器中。有机单晶晶体管作为一类特殊的有机场效应晶体管, 其核心构造由精细

排列的有机单晶材料构成的导电沟道，这一独特的三端器件设计在微电子领域展现出了非凡的潜力。

有机单晶晶体管不仅继承了传统场效应晶体管作为集成电路核心开关单元的基本功能，即在“开启”与“关闭”状态间高效切换，确保了电路逻辑的正确执行与信号的稳定传输，还因采用了有机单晶材料而具备了独特的优势。这些优势包括：更高的载流子迁移率，为快速数据处理提供了可能；良好的机械柔韧性，使得器件能够适应各种非平面或曲面安装环境；通过分子工程实现的性能可调控性，为定制化设计开辟了新途径。

通过晶体形态控制结晶过程，可以增强电荷传输，并达到电子器件的预期性能，有机半导体晶体结构和性能的各向异性是影响器件性能的最重要因素，具体的成核理论和晶体生长如图 2-2 和图 2-3 所示。

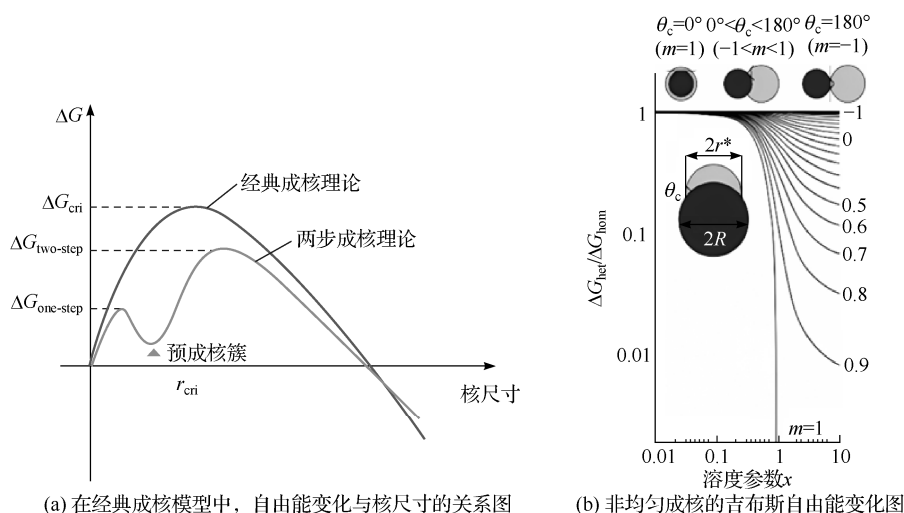


图 2-2 溶液中的不同成核理论

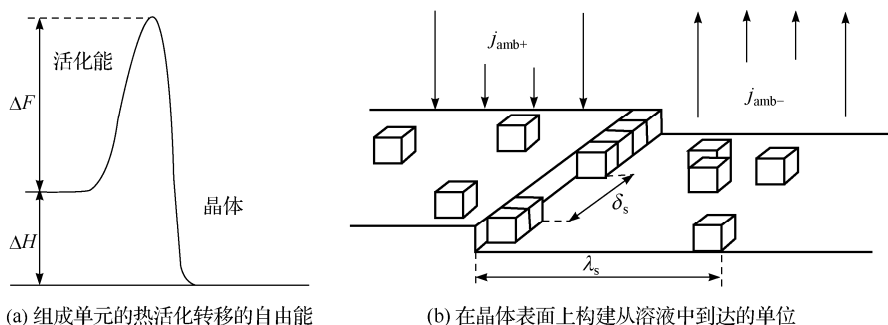


图 2-3 溶液中的晶体生长机制

为了获得高质量的单晶或多晶薄膜，结晶过程中的晶体形态控制至关重要。通常，晶体形态调控源于有机分子在气/液环境中的结晶过程，包括成核和晶体生长两个过程。因此，应系统地考虑结晶机理对有机半导体晶体形态调控的影响。制备有机半导体晶体的主要方法有两种：气相沉积法和溶液处理法。气相沉积法通常需要高真空条件和长生