文章编号: 1007 - 4252(2021)04 - 0004 - 267

有机场效应晶体管气体传感器研究进展

刘　萌[1,2],宋　健[2],王跃林[2],李　铁[2,*]
(1.上海师范大学 化学与材料科学学院,上海 200234;
2.中国科学院上海微系统与信息技术研究所,上海 200050)

摘要: 有机场效应晶体管(OFET)具有高效的信号转化与放大作用,在气体传感器研究领域受到广泛关注。本文围绕近年来相关研究工作,重点介绍并总结了 OFET 气体传感器在检测不同物理化学性质的有害气体方面的研究进展。同时,对 OFET 气体传感器未来的发展方向提出展望,为相关领域的研究提供参考。

关键词: 有机场效应晶体管; 有害气体; 气体传感器
中图分类号: TB34　　**文献标志码:** A

Research progress of organic field effect transistors based gas sensor

LIU Meng[1,2],SONG Jian[2],WANG Yue-lin[2],LI Tie[2,*]
(1. College of Chemistry and Materials Science,Shanghai Normal University,Shanghai 200234,China;
2. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology,Chinese Academy of Sciences,Shanghai 200050,China)

Abstract: Organic field effect transistor (OFET) has been widely studied in the field of gas sensors because of its high efficiency in signal conversion and amplification. In this paper, the related researches in recent years were focused, and the progress of OFET gas sensor in detecting harmful gases with different physical and chemical properties were emphatically introduced and summarized. Meanwhile, the prospect of OFET's development in the future was forecasted. This study provides a reference for research in related fields.

Key words: Organic field effect transistor; Harmful gases; Gas sensor

0　引言

近年来,空气质量问题和由此引发的人类健康问题引起了广泛关注,对工业生产、装修和垃圾处理等渠道产生的各类有害气体的检测变得越来越重要。研究表明,这些气体不仅会对人类生存环境造成破坏,而且长期接触会对人的呼吸系统,神经系统

收稿日期: 2021-07-28;　修订日期: 2021-08-14
基金项目: 国家重点研发计划资助项目(No. 2018YFA0208504); 国家自然科学基金资助项目(No. 61904188).
作者简介: 刘　萌,女,硕士研究生,主要研究方向为有机晶体管气体传感器(E-mail: mliu0721@126.com).
通信作者: 李　铁,男,研究员,主要研究方向为生化传感器(E-mail: tli@mail.sim.ac.cn).

以及血液系统造成损伤。因此，有害气体检测对保障工业生产安全和人类健康有着重要的作用。

为了及时检测有害气体，人们对高效、便携的气体传感器的需求与日俱增。而现有的气相色谱-质谱联用技术虽然可以灵敏的检测各种有害气体分子，但价格昂贵，不便于携带，所以基于体积小，便于携带的气体传感器已成为研究热点。有机场效应晶体管(organic field-effect transistor，OFET)气体传感器近些年得到了快速发展。1930 年，场效应晶体管(FET)的工作原理被 Lilienfeld 首次提出[1]，即依靠一个强电场在半导体表面引发一种电流，通过控制电场的强度来控制半导体表面电流的大小。有机半导体(OSCs)材料与传统的无机材料相比，具有优异的分子可设计性、柔韧性、溶液可加工性以及重量轻等优点。以导电聚合物这类非常有代表性的 OSCs 材料为例，因其拥有的共轭结构和丰富的官能团，易于与待检测气体发生非共价键弱相互作用，在解决气体传感器灵敏度与选择性的问题上拥有巨大的发展空间。通过将有机敏感材料与 OFET 器件结构结合，可以同时实现对外部刺激信号的转导与放大。所以自从 OFET 这一技术被提出，人们对绝缘层材料，OSCs 材料的制备，器件加工等方面均进行了深入的研究及改进，并应用到了各种有害气体的检测中，引起了越来越多的关注。

本文列举了几类具有代表性的 OFET 有害气体传感器，检测目标主要包括典型的氧化性气体(NO_2、SO_2等)，还原性气体(NH_3、H_2S 等)以及几类工业生产中常见的不具有明显氧化还原特性的气体(苯类等)，总结了近几年来 OFET 在针对这些不同化学性质的气体传感方面的新材料和新器件结构的研究，并对其在未来的实际应用进行了展望，旨在为气体传感领域相关研究提供参考。

1 气体传感器

1.1 OFET 气体传感器工作原理

有机场效应晶体管是基于自由载流子向半导体中可控注入的有源器件，由栅极，绝缘层，OSC 层和源漏电极构成，主要有顶栅顶接触，顶栅底接触，底栅顶接触和底栅底接触四种构型[2]，如图 1 所示，因为顶接触中 OSC 层与绝缘层的接触界面较为均匀，与底接触相比接触电阻较小，同时在气体检测时可以提供更大的接触面积，所以较为常用。有机场效应晶体管应用于化学传感，生物传感等方面时，用来评价器件性能的基本参数为阈值电压(V_T)，场效应迁移率(μ)，电流开关比(I_{on}/I_{off})[3]及亚阈值斜率(SS)，这些参数的计算及分析可以通过测试输出特性曲线和转移特性曲线得到。

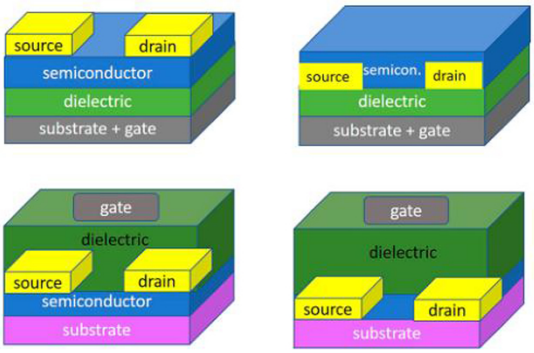

图 1 有机场效应晶体管的四种结构[2]

Fig.1 Four device structures of OFET[2]

OSC 层是有机场效应晶体管中最灵活可控的一个部分[4]，OSCs 材料主要分为 p 型和 n 型两种，p 型半导体材料以空穴作为载流子，目前应用较多的小分子材料有并五苯，酞菁类，高分子材料有聚噻吩，聚吡咯，聚芴类等；n 型半导体材料以电子作为载流子，大部分有机 n 型半导体材料由于其自身稳定性差等原因，发展进程不如 p 型半导体材料，常见的有 C_{60}，梯形聚合物(BBL)，非梯形聚合物(BBB)等。当有栅极电压作用时，OFET 中 OSC 层的感应电荷参与导电，在靠近绝缘层一侧形成导电沟道，当 OSC 层受到外界分析物刺激，比如接触气体时，两者之间会发生一定的相互作用，引起载流子浓度的变化，进而引起 OFET 性能参数的改变。通过利用 OSCs 材料与气体之间的相互作用来进行不同性质气体的检测，可以提高气体传感的灵敏度及选择性。近些年来，该领域相关研究人员在 OFET 传感技术用于检测不同性质的气体方面取得了大量研究成果。

1.2 氧化性气体检测

氧化性气体易于被还原，具有得电子能力，在与 OSCs 材料接触时容易争夺界面电荷，常见的具有氧化性的气体有二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)、氯气(Cl_2)、臭氧(O_3)等。

典型的氧化性气体 NO_2 是化石燃料燃烧产生的主要废气之一,不仅会促进光化学烟雾的形成,还会对人类的生存环境和肺部健康造成极大的影响[5]。而一般的传感器在长期接触 NO_2 的情况下容易被腐蚀,而且会受到性质相似的气体的影响,因此提升 NO_2 气体的传感与检测效果也已成为目前研究的热点之一。

在气体传感器的相关研究工作中,研究人员发现引入异质结是提升器件传感性能的一种有效途径。半导体的异质结是一种特殊的 PN 结,由两层以上不同的半导体材料薄膜依次沉积在同一衬底上形成,具有不同的能带隙,可以将电子与空穴限制在中间层内,从而实现迁移率的增加。2016 年,Fan 等通过引入 p 型半导体材料酞菁铜(CuPc)和 n 型半导体材料 dioctyl perylene tetracarboxylic diimide (PTCDI-C8)形成的异质结结构实现了 OFET 灵敏度的提高[6]。通过实验证明基于该异质结的 OFET 与基于单一材料 CuPc 的 OFET 相比,对 NO_2 气体的灵敏度可以提高一个数量级,最低检测限(limit of detection,LOD)可达到 2 ppm。而这一性能的提升可以归因于引入氧化性气体 NO_2 时异质结结构中电荷转移的增强。Han 等人[7]利用介电层氧化锌/聚甲基丙烯酸甲酯(ZnO/PMMA)和异质结结构 CuPc/并五苯之间的协同效应提高了 OFET 传感器对 NO_2 的传感性能,器件结构如图 2 所示。NO_2 具有高的电子亲和力,当扩散到混合电介质和 OSC 界面中会与 ZnO 纳米颗粒和 CuPc 发生相互作用,在 ZnO 的作用下,CuPc 作为功能性受体直接影响电荷传导通道,显着改善 I_{on},μ 和 V_T,因此获得较高的相对响应。当 NO_2 浓度为 15 ppm 时,I_{on} 和 V_T 分别增加了 193%和 77%;当 NO_2 浓度为 0.5 ppm 时,I_{on} 和 V_T 分别增加 5%和 8%。

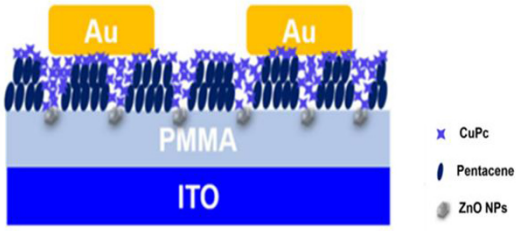

图 2　具有 CuPc/并五苯异质结构的器件结构示意图[7]

Fig.2 Diagram of device with CuPc/pentacene heterostructure[7]

2019 年,Jang 等研究报道了电绝缘天然聚合物甲基纤维素(MC)缓冲层和并五苯之间可控的异质界面对基于 OFET 的气体传感器性能的影响[8]。引入高表面能和极性含羟基官能团的 MC 缓冲层可以改变并五苯的薄膜形貌,提高气体响应,同时也证明了此类纤维素材料不仅能够控制有机薄膜的生长,还可以和气体分子之间产生静电相互作用,对 NO_2 的最低 LOD 可达到 1 ppm。

基于生物材料的传感器可以用于疾病的诊断与检测,随着研究的深入,我们还可以根据生物材料的结构特性将其应用于化学传感器性能的提升。以 DNA 为例,由于 DNA 具有带负电的磷酸基团,所以可以利用其与氧化性气体间的相互作用来进行气体的检测工作,Shi 等人[9]就利用 DNA 的这种特点,将其应用于基于 OFET 的 NO_2 传感器,通过喷涂工艺在介电层和 OSC 层之间制备 DNA 夹层。研究表明,含有 DNA 夹层比不含 DNA 夹层的 OFET 对 NO_2 的灵敏度更高,从而可以证明 DNA 夹层的存在可以提高器件的传感性能。

通过调整 OSCs 的薄膜结构和调制半导体/电介质界面可以提高 OFET 气体传感器性能,进而优化待测气体与半导体之间的相互作用,比如气体的吸附、解吸和扩散等。2017 年,Li 等[10]将两种噻吩聚合物 poly(bisdodecylquaterthiophene)(PQT12)和 poly(bisdodecylthioquaterthiophene)(PQTS12)作为敏感材料用于检测 NO_2,最低浓度为 1 ppm。PQTS12 由于侧链上 S 的引入影响了电子和形态性质,对 NO_2 有较高的响应和较好的选择性。Kumar 等[11]以 poly [N-90- heptadecanyl-2, 7-carbazole-alt-5, 5-(40, 70-di-2-thienyl- 20, 10, 30-benzothiadiazole](PCDTBT)为有源层,PMMA 为介质层,制作 OFET 器件对 NO_2 气体进行检测,通过提出一个简单的模型理解灵敏度随栅压的变化情况。当 NO_2 浓度为 2 ppm,栅压为 -10 V 时,响应率为 16,响应时间和恢复时间分别为 234 s 和 171 s,并且随着栅压的增加对气体的响应会有所降低;同时该模型还可以用来确定与气体相互作用时释放的空穴密度。Xie 等[12]采用溶胶旋涂法制备氧化铝/聚甲基丙烯酸甲酯(Al_2O_3/PMMA)双层介质层,以对六联苯(p-6P)模板层上的 CuPc 为气体敏感层制作了 NO_2 OFET 气体传感器,双层介质有利于 p-6P 分子的聚集和规则生长,进而可以促进 CuPc 半导体

层的局部有序形成。当 NO_2 分子扩散并与 CuPc 敏感层接触时产生大量的空穴，传感机理分别如图 3 所示，证明了有序的半导体层有利于 NO_2 气体的吸收和扩散。双层介质器件比单层介质器件有更好的形貌和电学性能，在 NO_2 传感方面灵敏度更高。

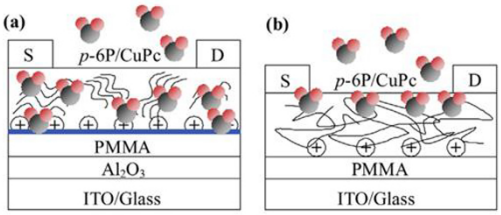

图 3 基于 (a) 单介质层或(b) 双介质层 OFET 器件的导电通道和 NO_2 响应机制示意图[12]

Fig.3 The conducting channel and NO_2 response mechanism based on bilayer dielectric (a) or single dielectric OFET devices (b) [12]

Sun 等[13] 通过诱导生长法制造了基于 p-6P 界面层上 α-6T OTFT 高恢复性 NO_2 气体传感器，传感器结构和分子结构如图 4 所示。有界面诱导层的 α-6T 薄膜传感器对于 20 ppm NO_2 的恢复时间为 4.5 min，比没有界面诱导层的器件快了近 12 倍。对于 1 ppm 的 NO_2 气体，响应率高达 2645%，1~7 ppm 的浓度范围内，灵敏度高达 998%/ppm。传感器高的恢复性可以归因于通过界面诱导生长在 p-6P 界面层上形成连续，低陷阱的结晶膜，即 α-6T 薄膜。并发现基于 5 nm 厚 α-6T 薄膜的 p-6P/α-6T 传感器可以获得良好的传感性能。

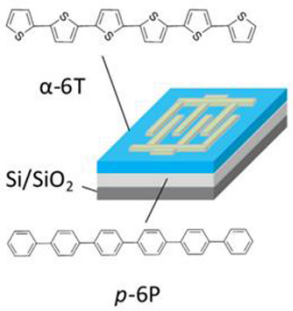

图 4 α-6T OTFT 气体传感器结构和分子结构[13]

Fig.4 Sensor structure of α-6T OTFT and molecular structures of p-6P and α-6T [13]

OSCs 的晶界可以为气体分子的扩散提供通道，控制晶界密度可以调控 OFET 器件的电学性质。Seo 等通过控制溶液混合时间控制 triethylsilylethynyl- anthradithiophene(TES-ADT) 薄膜晶界密度，设计制造了基于 TES-ADT 的 OFET 器件[14]。通过对混合时间为 5 min 和 12 h 下的 OFET 器件电学性能进行比较，发现晶界密度的增加会有利于 NO_2 分子的扩散，而且场效应迁移率也会随着 NO_2 浓度的增加而增加。

通过稀释 OSCs 材料，共混聚合物制备，引入多孔材料等多种方法增大气体与 OSC 层的接触面积，增加气体吸附位点，也是提高气体响应的有效途径。Yang 等[15] 选用 poly [N,N'-bis(4-butylphenyl)-N,N'-bis(phenyl) benzidine](P-TPD) 稀释的聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(P3HT) 作为 OFET 的有源层，由于 P-TPD 的引入可以增强 NO_2 与活性层的相互作用能力，稀释后的膜可以提供更多的气体吸附位点，所以通过增加稀释程度可以逐渐提高响应率，而且根据计算可以估算出含 90% P-TPD 的器件对 NO_2 气体的 LOD 可达到 242.6 ppb。2020 年，Liang 等[16] 通过一步相转化工艺，改变浸渍时间和有机溶剂制备出呈蛛网状的超薄多孔 PCDTPT 薄膜用于实现高性能气体传感器。因为超薄和多孔结构都有助于气体分子的扩散并且可以增加气体吸附位点，从而在最大程度上提高气体分子与载流子之间的相互作用。研究表明，当以氯苯为溶剂，浸入时间为 3 s 时，基于此有机薄膜的 FET 器件(图 5) 表现出最佳的传感性能。对 30 ppm 的 NO_2 的响应可达到 2.46×10^6%，高于同期报道的最高值；在 1~4 ppm 和 6~30 ppm 不同浓度范围内，超高灵敏度可分别达到 9.40×10^2%/100 ppb 和 9.89×10^3%/100 ppb，而且表现出低 LOD(<1 ppm) 和极好的选择性。

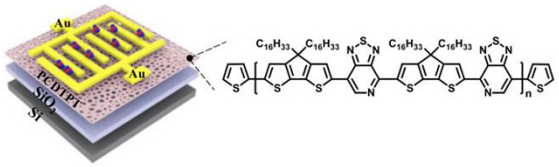

图 5 多孔聚合物 FET 器件(左) 和 PCDTPT 分子结构(右)[16]

Fig.5 Device schematic of the porous polymer FET-based gas sensor (left) and the molecular structure of PCDTPT (right) [16]

2018 年，Han 等[17] 将不同配比的 P3HT 和聚(9-乙烯咔唑)(PVK) 共混物作为 OSC 层对 NO_2 气体

进行检测。PVK 作为一种非共轭聚合物不仅可以增加吸附界面的气体吸附位点,还具有很好的空穴传输/电子阻挡能力,这也是首次将其应用于 OFET 半导体层,实验结果表明,栅压为 0 V 时,使用 1:1P3HT/PVK 共混物时对 NO_2 的最高响应率是纯 P3HT 时的 40 倍。得到了 ≈300 ppb 的 LOD 值。OFET 气体传感器结构如图 6 所示。

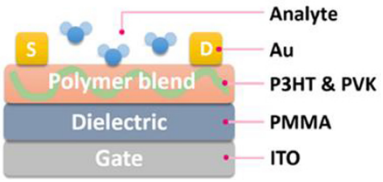

图 6　P3HT/PVK OFET 气体传感器结构示意图[17]

Fig.6 Schematic illustration of P3HT/PVK OFET gas sensor architecture [17]

Wang 等人[18] 以聚乙烯醇(PVA)纳米纤维(NFs)作立体支架,将 CuPc 蒸发在其顶部,制备了活性敏感层为立体支架形式的 NO_2 传感器如图 7 所示。对于传统的有机薄膜气体传感器,分析物先在连续致密的 OSC 层扩散,然后才会与载流子相互作用,传感效果差; 而 PVA NFs 作为立体支架使敏感层具有比传统的连续 CuPc 薄膜更高的比表面积,为 NO_2 分子与载流子的接触提供了更多的可能性,从而增强传感效果。实验表明,具有 5.0 wt% PVA NFs 的 CuPc OFET 的传感器表现出最好的传感效果,平均灵敏度为 829%/ppm。LOD 低于 1 ppm。

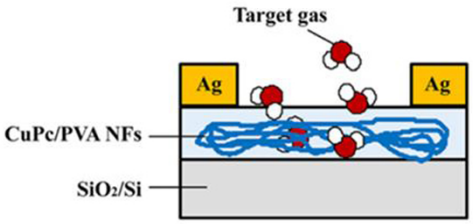

图 7　基于 PVA NFs 支架的 CuPc 传感器示意图[18]

Fig.7 Schematic illustration of CuPc sensors based on PVA NFs scaffolds [18]

Yuvaraja 等[19] 制备了 $[Ni(TPyP)(TiF_6)]_n$(MOF-A)/PDVT-10 OFET 气体传感器用于 NO_2 气体的检测。MOF-A 为等结构氟化有机骨架的多孔 3D 金属有机骨架(MOF),位于超薄含噻吩施主嵌段的 DPP 共聚物(PDVT-10) OSC 表面,起到预浓缩 NO_2 气体分子的作用(图 8)。PDVT-10 中的(E)-2-(2-(thiophen-2-yl)vinyl) thiophene(TVT)官能团是电子给体,与 NO_2 这种亲电化合物相互作用会诱导 OSC 层空穴浓度的增加,从而增加导电性。利用 PDVT-10 和 3D-MOF 材料良好的环境稳定性,通过 PDVT-10 和 MOF-A 协同作用检测 25 ppb~50 ppm 浓度的 NO_2 气体时,获得了 680 nA/ppb 的灵敏度,而单独 PDVT-10 的灵敏度仅为 7.6 nA/ppb。该 OFET 器件的最低检测下限为 8.25 ppb,并且具有良好的稳定性,几乎不受湿度和环境条件的影响。此外,在前期研究工作的基础上,Yuvaraja 的团队还研究并集成了 PDVT-10 有源场效应晶体管(OFET)器件的气敏特性,用两个 OFET 设计构建了一个新型的紧凑型模数转换器(ADC)气体检测系统[20],这也是同类系统中第一个成功完成的温度计码数字化系统,可以对低至 25 ppb 的 NO_2 气体进行探测分析。

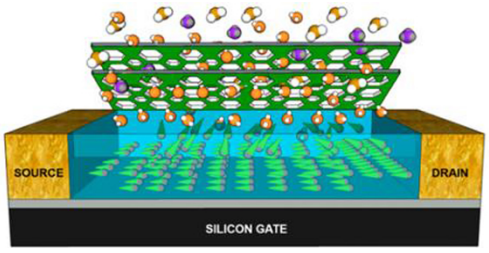

图 8　底栅底接触的 PDVT-10/MOF-A OFET 器件中气体分子相互作用过程示意图[19]

Fig. 8 Schematic illustration of gas molecules' interaction process in a bottom-gate bottom-contact PDVT-10/MOF-A OFET transistor device [19]

除了 NO_2 之外,SO_2 也是一种具有氧化性的气体。SO_2 气体主要来源于化石燃料的燃烧,而作为大气的主要污染物之一,它不仅是酸雨形成的主要原因,而且会对人体的中枢神经系统,免疫系统和消化系统有一定的毒性作用[21],所以实现对低浓度 SO_2 快速准确的监测是十分重要的。

但是目前关于 OFET 气体传感器检测 SO_2 的相关研究工作较少,大部分都是电阻式传感器进行检测的相关工作。单晶纳米线和纳米纤维因为具有暴露在环境中的传导通道,所以经常用于 OFET 器件的制备,有益于气体分子直接与导电沟道分子发生作用,提升器件的传感性能。

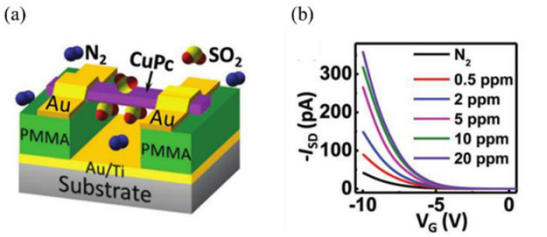

图 9 (a) 基于 CuPc 纳米线的气体介质 FET 传感器结构示意图;(b) 器件在室温下对不同浓度 SO_2 的转移特性[23]

Fig. 9 (a) Schematic of gas dielectric FETs based on CuPc Nanowire; (b) Transfer characteristics of PMMA dielectric FET based on CuPc nanowire to various SO_2 concentration at room temperature[23]

2013 年,Liu 的团队[23] 基于纳米线的这一优点,制备了以 CuPc 单晶纳米线为 OSC 材料的 OFET 气体传感器(图 9),这一工作相较于传统的 OFET,利用空气作为介质层,成功实现了 SO_2 的低浓度(0.5 ppm)检测。也为相关领域的气体传感器的研究提供了参考。2017 年,该团队在原有研究的基础上,报告了类似的气体介质场效应晶体管传感器,以酞菁锌(ZnPc)纳米带作为半导体,这种 OFET 气体传感器能够检测浓度低至 50 ppb 的 SO_2 气体[23]。

O_3 作为光化学污染的重要产物,是常见的强氧化性气体,具有腐蚀性,超过一定浓度的 O_3 的存在会对人的呼吸系统造成损伤[24]。O_3 通常用选择性强,灵敏度高的紫外吸收光谱法进行监测,但仪器价格昂贵。而电化学便携式设备灵敏度较低,所以便携式低成本的 OFET 气体传感器受到研究人员的关注。

氧化性物质(O_X)作为电子受体,充当掺杂剂的同时氧化金属酞菁(PcM)增加自由电荷载流子(PcM^+)的浓度[25]。当酞菁薄膜暴露于 Ox 中时,场效应晶体管的源漏电流(I_{DS})增加。施加负栅压时,横向电场作用下吸引酞菁分子被氧化后在空气-薄膜界面产生的正电荷,因此表面位置仍可用于新的氧化过程,O_3 分子发生大量第二次氧化。Bouvet 的团队制备的酞菁镍(NiPc)场效应晶体管不仅可以在室温下工作,而且具有低能耗和便携式等优点,可以检测到低于 10 ppb 的 O_3 气体,且 ΔI_{DS} 与空气中低浓度范围内的 O_3 呈线性相关,如图 10(b)所示[26]。

根据上述相关研究可见,通过构建新型器件结构,使用新型半导体材料,引入多孔材料等方式对有机场效应晶体管进行新的设计,可以提升对于氧化性气体的灵敏度检测,为后续的器件制造提供可参考的思路。

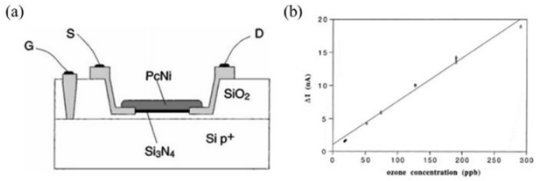

图 10 (a) 酞菁基场效应晶体管示意图;(b) 传感器的响应 ΔI_{DS} 作为 O_3 浓度的函数[26]

Fig. 10 (a) Schematic diagram of phthalocyanine-based field effect transistors; (b) Response ΔI_{DS} of the sensor as a function of ozone concentration[26]

1.3 还原性气体检测

还原性气体容易被氧化,在与导电聚合物接触时容易吸附半导体当中的空穴,氨气(NH_3),硫化氢(H_2S),甲基膦酸二甲酯(DMMP)等都是常见的还原性气体。NH_3 是一种典型的有害气体,具有还原性,对人的皮肤,眼睛及多个器官都有极强的刺激性,吸入过多的 NH_3 会引起肺肿胀,破坏运氧功能,NH_3 也是大气雾霾和光化学烟雾的主要形成因素,对环境也有着极大的危害[27]。

P3HT 作为典型的 p 型半导体材料常用于有机器件的制造,基于 P3HT 纳米线、纳米纤维、复合材料等的气体传感器均可以对一定浓度的 NH_3 进行检测。石墨烯由于其结构特征可以为吸附剂以及与气体分子的相互作用提供较大的表面积,结合两者的优势,通过配制溶液制备得到 P3HT/石墨烯纳米复合材料[28],并采用滴膜沉积技术进行了薄膜的制备,基于此类材料的器件在 NH_3 传感方面表现出比基于单一 P3HT 的器件更优异的灵敏度,更好的可逆性和重现性。基于之前关于 P3HT OTFT 传感器对 NH_3 具有良好的传感效应的研究[29],Han 等[30]以聚(3-己基噻吩)/聚苯乙烯(P3HT/PS)共混物作为 OSC 层制备 OFET 气体传感器用于低浓度 NH_3 气体检测。PS 基体可以延缓 P3HT 在薄膜中的聚集速率,并诱导 P3HT 在薄膜中分布,形成比纯 P3HT 薄膜更多的气敏界面,使得共混薄膜与 NH_3 分子有更多的界面相互作用,从而可以对 NH_3 进行更加有

效的检测,同时 PS 还会阻止 NH_3 直接扩散到介质/半导体界面。通过研究发现基于 80%PS (1.6 wt%的 P3HT) 的传感器表现出比纯 P3HT (8 wt%) 更好的稳定性。

P3HT 纳米线的单晶性质和高的比表面积有利于提升 OFET 的传感特性,2017 年,Mun 的研究团队[31] 基于这一特点制备了底栅顶接触式的单晶 P3HT 纳米线 OFET 气体传感器(图 11(a))。与相应的薄膜 OFET 相比,它在对 NH_3 进行传感检测时显示出更好的器件性能,纳米线 OFET 的迁移率和电流开/关比是薄膜 OFET 的 100 倍,输出电流是薄膜 OFET 的 50 倍。通过输出电流比($I_{air}/I_{ammonia}$) NH_3 传感校准曲线可以清楚地看出在 0.01~25 ppm 的浓度范围内纳米线 OFET 对 NH_3 的响应情况优于薄膜 OFET(图 11(b) 所示)。

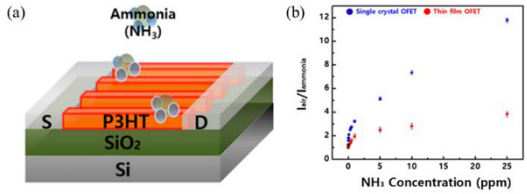

图 11　(a) P3HT 单晶纳米线 OFET 结构示意图; (b) NH_3 传感校准曲线(单晶纳米线和薄膜 OFETs)[31]

Fig.11 (a) Schematic illustration of a P3HT single-crystal nanowire OFET; (b) Ammonia sensing calibration curves (for the nanowire OFETs and the thin film OFETs)[31]

2018 年,在传统的基于 P3HT 的 OFET 器件的基础上,结合规整的 HT-HT 结构的聚合物具有更好的稳定性这一特点,Rajeev 等[32] 选用高区域规整度的 P3HT(区域规整度 94%) 作 OSC 材料,进行底栅底接触式 OFET 传感器(图 12) 的制备。该器件对 20~100 ppm 范围内的 NH_3 均具有传感能力,而且电导率会随着 NH_3 浓度的升高而降低。而器件脱离 NH_3 氛围后,转移曲线几乎可以完全恢复到原始状态,证明 NH_3 与 P3HT 半导体薄膜之间是类似于范德华力的一种弱物理吸附。

Wei 的团队[33] 首次展示了基于具有螺旋结构的共轭/绝缘嵌段共聚物(BCPs) NFs 的高性能 NH_3 传感器的制备以及在 NH_3 传感方面的应用。传感机理如图 13 所示。螺旋结构暴露了 P3HT 的高活性位点,所以基于螺旋 NFs 的 OFET 传感器对 NH_3 有很高的选择性,并且对 100 ppb 的 NH_3 的响应率高

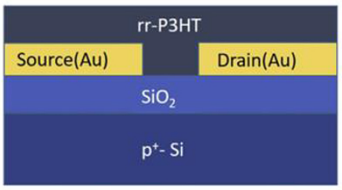

图 12　rr-P3HT OFET 器件结构示意图[33]

Fig.12 Schematic of the rr-OFET device structure[33]

达 28.6%。实验证明,可以通过调节共混溶液的浓度和溶剂控制螺旋 NFs 的电子性质和形貌。

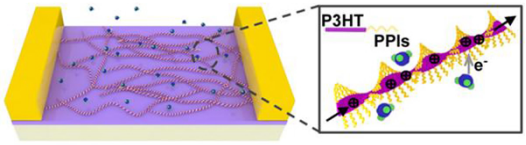

图 13　基于螺旋 NFs 的 NH_3 传感器原理图[33]

Fig.13 Schematic diagram of the ammonia sensor based on helical nanofibrils OFETs[33]

基于 OFET 气体传感器 OSC 层的材料来源广,成膜技术多,溶液可加工等优点,研究人员尝试多种制备方法用于器件制造并取得了一定的进展。Sujarwata[34] 采用真空蒸发法和光刻技术制备了底栅底接触式的 CuPc OFET 气体传感器,分别对 NH_3,机动车尾气和 CO 进行了检测,发现 FET 结构的 CuPc 气敏元件对 NH_3 具有最好的检测效果,响应和恢复时间分别为 75 s 和 90 s。Wang 等[35] 将十八烷基三氯硅烷(OTS) 修饰过的衬底在苯并噻吩类分子(DTBDT-C6) /甲苯溶液中浸渍提拉后,分别在甲苯蒸汽和空气氛围内蒸发得到图案化超薄膜器件,实验结果表明,浸渍提拉后在空气中蒸发的薄膜器件(TFT_a) 蒸发速度较快,微条纹间距为 2.5 μm,明显低于在甲苯蒸汽中形成的间距,并且结晶度低,对 NH_3 表现出更好的传感性能。而且通过对不同浓度的 NH_3 的检测结果比较得出当气体浓度为 50 ppm 时灵敏度可以达到近 160,图 14 为浸渍提拉过程(a) 和灵敏度测试结果(b)。

Sahu[36] 以浮膜转移法制备了以 poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2yl) thieno(3,2-b) thiophene) (PBTTT) 作为 OSC 层的底栅顶接触式聚合物薄膜器件(PTFT),图 15 为 PBTTT 结构式(a) 和器件结构(b)。在室温条件下测试暴露于不同浓度

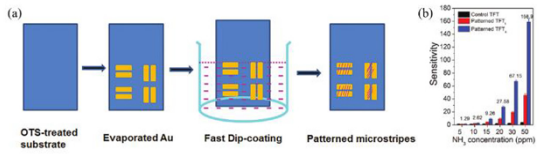

图 14 (a) DTBDT-C6 微条纹图案化生长;(b) 灵敏度变化[35]

Fig.14 (a) Schematic diagrams of the patterned growth of DTBDT-C6 microstripes; (b) Changes in sensitivity under varying NH_3 concentrations (0 ~ 50 ppm) for the three different devices[35]

的 NH_3 蒸汽时的响应情况。当接触 100 ppm 的 NH_3 气体时迁移率为 $3.989\times10^{-2}\,cm^2V^{-1}s^{-1}$,响应率接近 90%,并且通过实验结果可以得到最低 LOD 为 0.33 ppm。NH_3 作为一种典型的还原性气体,NH_3 分子上的孤对电子会与 p 型半导体聚合物相互作用降低了有机薄膜中的空穴浓度,进而影响流经导电沟道的电流。

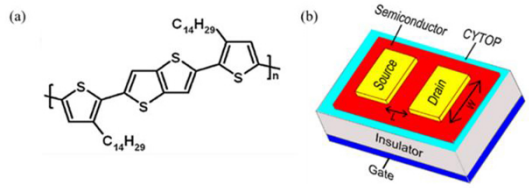

图 15 (a) PBTTT 化学结构式;(b) 聚合物有机薄膜器件结构[36]

Fig.15 (a) Chemical Structure of PBTTT and (b) Device Structure of Polymer Thin Film Transistor[36]

Sizov 等[37] 提出了一种基于有机硅衍生物 [1] benzothieno [3,2-b] [1] -benzothiophene(BTBT) 的自组装 Langmuir- Schaefer(LS) 单分子层场效应晶体管,用于检测 NH_3 和 H_2S 等有害化学气体。采用 Langmuir- Schaefer 技术沉积了 OSC 单分子层,该技术能够形成具有器件成品率高和重复性好的二维(2D) 晶体单分子层,并且可以很容易地扩大到工业应用,用于实时空气质量监测系统,而不会降低器件性能。

2019 年,Fan 与团队其他研究人员[38] 制备了基于氧化石墨烯/聚甲基丙烯酸甲酯(GO/PMMA) 混合介质的高性能 OFET NH_3 传感器,由于 GO 具有高的比表面积和丰富的官能团,可以与 NH_3 气体分子之间发生强相互作用,所以与使用纯 PMMA 介质的传感器相比,采用混合介质的 OFET 传感器对 2 ppm 的 NH_3 的灵敏度更高,从 1.4%提高到了 30%。

Chu 等[39] 证明了通过一个简单的双 OFET 电路设计,可以在保持灵敏度和提高信噪比的同时,有效地补偿漂移。在该团队的研究内容中,提出并设计了基于两个 PQT12 OFET 的串联电路,并在光补偿作用下检测 NH_3。研究结果表明,当 PQT12 串联电路在黑暗中工作时,在 20 个循环转移曲线中显示出减小的电流漂移,而在补偿光下工作时,循环转移曲线几乎完全重叠;而且该串联电路在低栅极电压(-30 V) 下对 0~50 ppm 的 NH_3 进行检测时,可获得更高的灵敏度和更宽的检测范围。

传统薄膜 OFET 传感器的灵敏度一般会受到分析物在块状薄膜中扩散的限制,基于这一问题,Li 等[40] 在 2020 年首次报道了一种通过原位形成多孔结构来实现的具有多孔二维结构的 n 型单层分子晶体(MMCs) 的超灵敏(亚 ppb 级) 传感器,由于 NDI3HU-DTYM2(NDI) 的单层晶体结构和多孔结构的可控形成,NH_3 的 LOD 达到了 0.1 ppb,响应率达到了 70%,而且对多孔 MMCs 器件和非多孔器件在整个浓度测试范围内的响应情况做了比较,发现多孔器件对 NH_3 的灵敏度更高。

Lukashkin 等[41] 在器件 OSC 层 N,N'-didodecyl perylene diimide (C12-PDI) 和介电层之间引入了受体化合物单分子膜 4,4',4'',4'''-(porphine-5,10,15,20-tetrayl) tetrakis(benzoic acid) (TCPP) 来设计基于 OFET 的气体传感器,气敏元件结构如图 16 所示。由于 TCPP 和分析物分子之间的特定相互作用,含 TCPP 夹层的器件比不含夹层的器件对 1 ppm 的 NH_3 的检测更灵敏,显着提高 1~2 个数量级,这一发现在医学诊断和食品质量监测中有许多应用价值。

2021 年,Shin 与其团队[42] 通过在 indacenodithiophene-co-benzothiadiazole(IDT-BT) 半导体层中添加四氰基对醌二甲烷(TCNQ) 和 4-氨基苯腈(ABN) 分子添加剂,有效防止空气中水分吸附在 OSC 层上,从而获得了稳定的 OFET 柔性气体传感器,可以进行 10 ppm 的 NH_3 的检测,响应率达到了 23.14%,而且传感信号可以恢复至近 100%,进行多次循环使用。

大多数关于气体传感器的研究都是通过优化

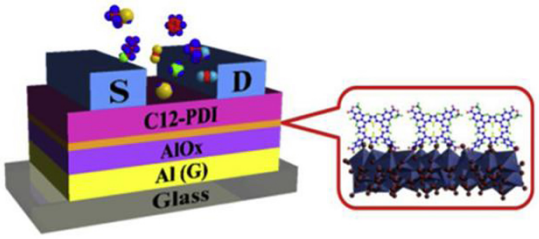

图 16　以 TCPP 受体材料为界面层的 OFET 气体传感器[41]

Fig.16 Architecture of the OFET-based gas sensor with interfacial layer of the TCPP receptor material [41]

OSC 层来提高器件性能，而 Rahmanudin 等[43] 则通过改性介电层来提高 OFET 气体传感器的传感特性，提出了将光交联缓冲层 P(BMA-co-MMA) 和高介电常数(k) P(VDF-TrFE-CFE) 聚合物层组成的高电容低 k/高 k 双层聚合物栅电介质用于 OFET 器件。使用这种双层电介质的底栅顶接触式 OFET 化学传感器可以稳定地在低压下工作，并且在多次循环暴露在 NH_3 氛围下(2～50 ppm) 都有可靠的传感性能，即具有高的可重复性。

除了 NH_3 之外，H_2S 作为一种强烈的神经毒素，对粘膜有强烈的刺激作用。吸入低浓度的 H_2S 会引发肺水肿[44]。吸入少量高浓度 H_2S 可在短时间内致命。近年来，针对 H_2S 气体进行快速有效检测也逐渐成为了研究热点。

BDFTM 是一类新型的十字形给体-受体分子，得益于其独特的晶体结构，即存在分子与分子间 CN…π 和氢键相互作用，所以既可以表现出强的红外发射，同时也可以表现出 p 型半导体行为。H_2S 气体分子与 BDFTM 之间的反应机理如图 17(a) 所示。Luo 等人[45] 基于材料的这一特性成功制备了具有 BDFTM 薄膜的 OFET 气体传感器并用于低浓度 ppb 级 H_2S 气体检测，表现出高的灵敏度(图 17(b))。

纳米粒子和 OSCs 的结合可以提升气体传感性能，在传感器中使用氧化锡(SnO_2) 和氧化锌(ZnO) 这样的金属氧化物纳米粒子作为传感层用于气体传感应用已经被广泛研究，而 P3HT 作为广泛应用于 OFET 器件制造的 OSC 材料，基于两者的优势，Surya 将氧化锡和氧化锌的无机受体层旋涂在 P3HT OSC 层的顶部，制备底栅顶接触构型的 OFET 器件(图 18(a))，用于 H_2S 气体检测并取得了较好的测试结果[46]。H_2S 作为一类还原性气体，当与无机受体层发生相互作用时会导致 P3HT 活性层中电荷载

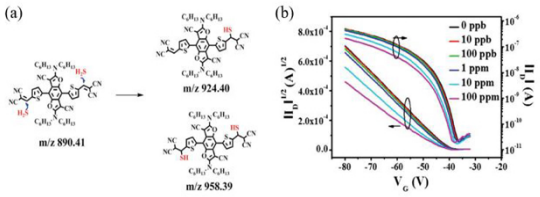

图 17　(a) H_2S 和 BDFTM 之间的反应机理；(b) 不同浓度(0～100 ppm) 下的转移特性[45]

Fig.17 (a) The reaction mechanism of BDFTM with H_2S; (b) Transfer characteristics upon exposure to different concentrations (0～100 ppm) of H_2S [45]

体的传输发生变化。而且从测试结果来看(图 18(b))，基于 SnO_2 的 OFET 与基于 ZnO 的 OFET 相比，在检测低浓度 H_2S 气体时更有优势，且具有良好的选择性。

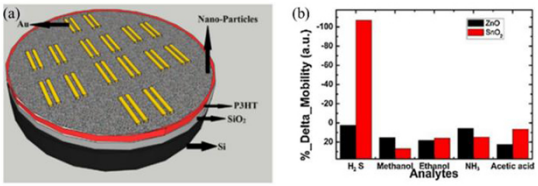

图 18　(a) 2 英寸硅片上 OFET 传感器的器件结构；(b) SnO_2 和 ZnO 器件中所有分析物的迁移率响应[46]

Fig.18 (a) Device structure of OFET sensor on a 2-inch Silicon wafer; (b) Mobility response for all analytes in SnO_2 and ZnO devices [46]

柔性有机器件在便携式和可穿戴电子设备中具有主要应用潜力。Tang 等[47] 制备了基于超薄 dinaphtho [3,4-d:3′,4′-d′] benzo [1,2-b:4,5b′] dithiophene(Ph5T2) 单晶微孔板制备了柔性 OFET 气体传感器，并研究了这些传感器在室温拉伸和压缩状态下对 H_2S 的响应，微孔板的超薄尺寸保证了良好的器件柔性，通过不同条件下对 1 ppm H_2S 的检测，与平坦态相比，传感器响应在拉伸态下的响应为 400%，比平坦态下的响应高近一个数量级。而在压缩状态下显著减少(图 19)。这种卓越的传感性能得益于变形条件下单晶分子间距离的变化。

嗅觉受体神经元(ORN) 是生物鼻中传递气载分子结合和识别的重要元件，通过借助一种由可生物降解的聚合物和单体组成的有机电子器件来模拟 ORN，并利用协同异质结预浓缩气体分子的优势可

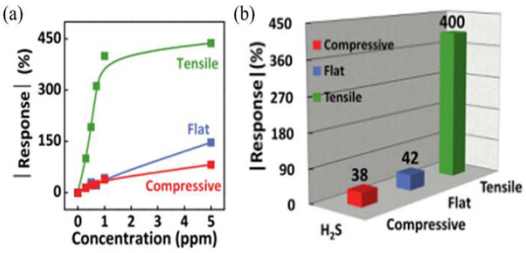

图 19 不同变形状态的传感器(a)暴露于不同浓度 H_2S 时的响应;(b)在 1 ppm H_2S 时的响应情况[47]

Fig.19 Response of the sensor for different deformation states: (a) at different H_2S concentrations, (b) at 1 ppm H_2S [47]

以达到选择性检测 H_2S 气体的目的。2021 年,Yuvaraja 及其团队成员[48]设计了一种新型的基于 PDVT-10(聚合物)/Tris(keto-hydrazone)(单体)有机异质结构的 OFET 器件,并采用 CMOS 兼容的微制造工艺技术制造,探索了在室温条件下不同有害气体的检测。当 H_2S 分子接触到单体层时,酸碱化学反应作用下,OFET 器件中的空穴载流子浓度发生改变(图 20(c)),与原始的 OFET 相比,对 H_2S 气体的灵敏度提高了 64 倍,同时具有出色的选择性、最低检测下限可达到 1 ppb。

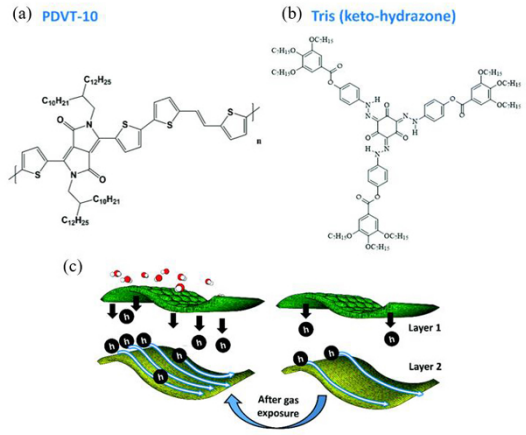

图 20 (a) PDVT-10 底部电荷传输层和(b) Tris(keto-hydrazone)气体吸收层的化学结构;(c)气体暴露前后气体吸收层工作原理[48]

Fig.20 Chemical structure of (a) the PDVT-10 bottom charge transport layer and (b) the tris(keto-hydrazone) top gas absorption layer. The operating principle of the gas absorption layer before, during and after gas exposure [48]

通过半导体材料的优化,器件结构的设计以及各种添加剂的引入,都会在一定程度上提升 OFET 气体传感器对于还原性气体的传感性能,同时这些研究也为有机场效应晶体管的优化设计提供了参考。

1.4 挥发性苯类气体检测

不同于上述具有明显氧化性或者还原性的一类气体,在有害气体中还有许多不具有明显氧化还原特性的其他气体,比如苯系物。苯系物是苯的衍生物的总称,广义上包括全部的芳香族化合物,其中具有代表性的有苯,甲苯,乙苯,二甲苯,所以苯系物也简称 BTEX。作为易挥发性有机化合物(VOCs)中的一类典型气体,具有神经毒性,致癌性及致畸性,人体长期接触易患白血病。许多国家已经把大气中 BTEX 的浓度作为大气环境常规监测的内容之一。

苯系物中的二甲苯是重要的石油化工产品,在空气中挥发会对眼睛及呼吸系统有刺激作用,高浓度时对中枢神经系统有麻醉作用。Haick 的团队[49]采用可以交替工作于 n 沟道和 p 沟道模式的双极型 FET,产生空穴和电子变化的双传感参数,以增强对结构高度相似的二甲苯异构体的选择性检测。二甲苯蒸汽的吸附会引起电极和聚合物之间空穴/电子注入势垒变化(图 21(d))。这种基于双极性半导体聚合物 poly(diketopyrrolopyrrole-terthiophene)(PDPPHD-T3)的场效应管传感器,可以检测浓度为 40 ppm 的二甲苯同分异构体蒸汽,即低于 100 ppm 的长期允许暴露限值。

2017 年,该团队在原有研究[49]的基础上以 3 种 DPP 共聚物为 OSC 活性层,对脂肪族烷烃(己烷,辛烷和癸烷)和芳香族苯衍生物(苯,甲苯和对二甲苯)进行了响应测试,发现响应率会随着 VOCs 浓度的增加而增加[50]。DPP 共聚物由于其结构特性对 π-共轭的芳香族 VOCs 的传感响应会高于非共轭的脂肪族 VOCs。由于所测试的 VOCs 是非极性或弱极性的分子,因此传感响应主要来自聚合物膜的溶胀效应。气体分子的扩散使得聚合物纳米纤维之间产生缺陷和链堆积有序性的降低,从而导致电子和空穴迁移率的下降。

基于共轭聚合物的 OFET 具有灵敏度高,机械柔韧性好,制作成本低等优点,所以以共轭聚合物作 OSCs 材料的 OFET 气体传感器有很大的研究价值。Haick 和同事们报道了一种基于高迁移率给体-受

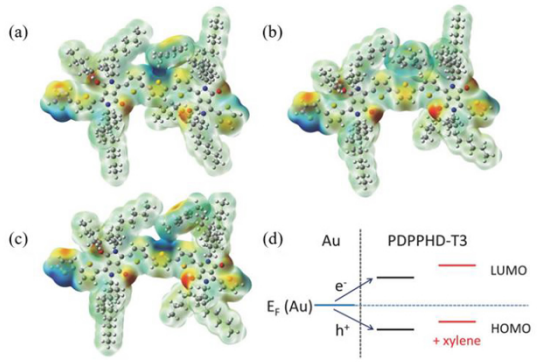

图 21　含有(a) **邻二甲苯**、(b) **间二甲苯和**(c) **对二甲苯的** DPPHD-T3 **二聚体中电子密度分布**; (d) **气体吸附引起电极和双极性聚合物之间空穴/电子注入势垒变化的示意图**[49]

Fig.21 Electron-density distribution in the DPPHD-T3 dimer with: (a) o-xylene, (b) m-xylene, and (c) p-xylene; (d) Schematic diagram of the change in hole-/electron-injection barriers between a metal electrode and the ambipolar polymer due to xylene adsorption [49]

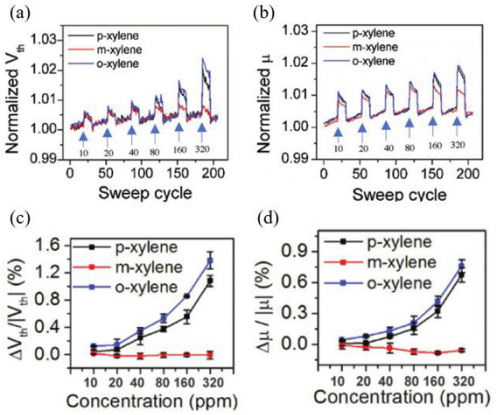

图 22　在暴露于 10~320 ppm **的二甲苯同分异构体时，归一化的**(a) V_{th} **和**(b) μ; (c) V_{th} **和**(d) μ **在二甲苯下的归一化响应**[51]

Fig.22 Normalized (a) V_{th} and (b) μ under exposure to xylene isomers over the range of 10~320 ppm; Normalized responses of (c) V_{th} and (d) μ under xylenes [51]

体共聚物 cyclopentadithiophene - benzothiadiazole (CDT-BTZ) **的高选择性** OFET **气体传感器**[51]**，只需一个传感参数就可以在很大的浓度范围内区分多种异构体**(**二甲苯、酮和醛的衍生物**) **。对二甲苯和邻二甲苯对迁移率的影响非常相似，但与间二甲苯的响应有很大不同。** V_{th} **对所有二甲苯异构体的反应不同**(**图** 22(a)) **，对间二甲苯的反应最弱。图** 22 (c) (d) **显示了不同参数对不同二甲苯异构体的归一化响应，每种化合物都有自己的响应-浓度曲线。响应的差异在整个浓度范围内都很明显，这可能是由于不同的** LOD**，与间二甲苯相比，对二甲苯和邻二甲苯有较低的检测浓度。**

2019 **年，**Kweon **等**[52] **利用半导体聚合物** NF_S **作为有源层，通过形成一维**(1D) NF_S **来提高有源层的表面积与体积比，进而制备了高柔性的电纺** poly(3, 3-didodecylquaterthiophene) **/杯**[8]**芳烃**((PQT-12) /C[8]A) **传感器**(**图** 23) **。由此制成的** PQT-12/C[8]A OFET **传感器相较于** PQT-12 OFET **传感器对甲苯的选择性和灵敏度大幅提高。响应随分析物浓度** (10~100 ppm) **的增加而增加，当在** V_{DS} **和** V_{GS} = -100 V **时，最低检测水平约为** 10 ppm**。**

目前关于 OFET **在不具有明显氧化还原特性的苯类气体检测方面的研究还比较少，所以对于非极性或者弱极性的气体分子的传感仍然需要引起相关领域研究人员的关注。同时，基于** OFET **的便于携带，信号放大等自身优势，关于此类气体的研究有很大的应用价值。**

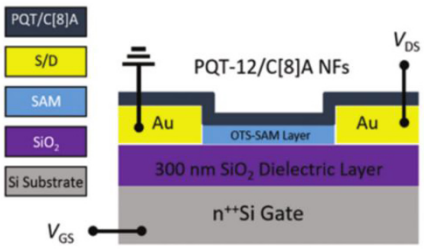

图 23　**PQT-12/C[8]A NFs OFET **器件原理图[52]

Fig.23 Schematic diagram of PQT-12/C[8]A nanofibers OFET device [52]

2　总结与展望

目前，OFET **气体传感器在气体传感方面取得了很大的进展。基于** OFET **气体传感器低功耗、体积小、室温可操作、实时传感等优势，研究人员通过引入小分子或者其他多孔材料调整有机薄膜结构，改进** OSC **层制备技术以及优化器件结构等多种方式，实现了对** NO_2，NH_3，**二甲苯等具有不同性质的有害气体的高效低浓度检测。但是场效应晶体管在气体传感器中的应用仍然面临很多挑战:** (1) **有关**

不同性质的气体如何影响载流子的产生及变化，以及不同的分析物所对应的传感机制仍然需要更多的深入研究；(2) 超薄膜、高柔性、低成本和可穿戴等方向的基础理论研究还需要不断深化；(3) 基于 OSCs 材料的结构特征，开发新型分子设计及新型器件结构设计，从而实现成熟、低成本和高稳定性的实际应用有待进一步的探索。

随着国内外研究人员对 OFET 传感技术研究的不断深入，我们相信 OFET 气体传感器将在环境、医疗、食品储存、安全运输等方面体现出更大的应用价值。

参考文献:

[1] Lilienfeld J E. Method and apparatus for controlling electric currents [J]. US Patent, 1930, 1745(175): 1-4.

[2] Li H, Shi W, Song J, et al. Chemical and Biomolecule Sensing with Organic Field-Effect Transistors [J]. Chemical Reviews, 2019, 119(1): 3-35.

[3] De Boer R W I, Gershenson M E, Morpurgo A F, et al. Organic single-crystal field-effect transistors [J]. Physica Status Solidi (a), 2004, 201(6): 1302-1331.

[4] Allard S, Forster M, Souharce B, et al. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs) [J]. Angewandte Chemie, 2008, 47(22): 4070-4098.

[5] Kattan M, Gergen P J, Eggleston P, et al. Health effects of indoor nitrogen dioxide and passive smoking on urban asthmatic children [J]. Journal of Allergy and Clinical Immunology, 2007, 120(3): 618-624.

[6] Fan H D, Shi W, Yu X G, et al. High performance nitrogen dioxide sensor based on organic field-effect transistor utilizing ultrathin CuPc/PTCDI-C8 heterojunction [J]. Synthetic Metals, 2016, 211: 161-166.

[7] Han S J, Cheng J, Fan H D, et al. Achievement of High-Response Organic Field-Effect Transistor NO_2 Sensor by Using the Synergistic Effect of ZnO/PMMA Hybrid Dielectric and CuPc/Pentacene Heterojunction [J]. Sensors, 2016, 16(10).

[8] Jang M, Kim S K, Lee J, et al. Amplifying gas sensor performance by embedding a cellulose-based buffer layer in organic transistors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(46): 14504-14510.

[9] Shi W, Yu X G, Zheng Y F, et al. DNA based chemical sensor for the detection of nitrogen dioxide enabled by organic field-effect transistor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 222: 1003-1011.

[10] Li H, Dailey J, Kale T, et al. Sensitive and Selective NO_2 Sensing Based on Alkyl- and Alkylthio-Thiophene Polymer Conductance and Conductance Ratio Changes from Differential Chemical Doping [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(24): 20501-20507.

[11] Kumar A, Jha P, Singh A, et al. Modeling of gate bias controlled NO_2 response of the PCDTBT based organic field effect transistor [J]. Chemical Physics Letters, 2018, 698: 7-10.

[12] Xie Q, Wang L, Zhu Y Y, et al. Highly sensitive NO_2 sensors based on organic field effect transistors with Al_2O_3/PMMA bilayer dielectrics by sol-spin coating [J]. Organic Electronics, 2019, 74: 69-76.

[13] Sun Y, Xie Q, Zhu Y Y, et al. High recovery NO_2 sensors of α-6T organic thin film transistors based on interface inducing growth [J]. Applied Surface Science, 2020, 505: 144436.

[14] Seo Y, Lee J H, Anthony J E, et al. Effects of Grain Boundary Density on the Gas Sensing Properties of Triethylsilylethynyl-Anthradithiophene Field-Effect Transistors [J]. Advanced Materials Interfaces, 2018, 5(3): 1701399.

[15] Yang Z C, Zhuang X M, Han S J, et al. Hole-transporting polymer dilution driven high performance organic transistor-based NO_2 gas sensor [J]. Materials Letters, 2019, 236: 285-288.

[16] Liang J, Song Z Q, Wang S Y, et al. Cobweb-like, Ultrathin Porous Polymer Films for Ultrasensitive NO_2 Detection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(47): 52992-53002.

[17] Han S J, Yang Z C, Li Z K, et al. Improved Room Temperature NO_2 Sensing Performance of Organic Field-Effect Transistor by Directly Blending a Hole-Transporting/Electron-Blocking Polymer into the Active Layer [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(44): 38280-38286.

[18] Wang L, Wang L J, Yang G C, et al. Improvement of Sensing Properties for Copper Phthalocyanine Sensors Based on Polymer Nanofibers Scaffolds [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2020, 36(16): 4532-4539.

[19] Yuvaraja S, Surya S G, Chernikova V, et al. Realization of an Ultrasensitive and Highly Selective OFET NO_2 Sensor: The Synergistic Combination of PDVT-10 Polymer and Porphyrin-MOF [J]. ACS Applied Materials & Interfaces,

2020, 12(16): 18748-18760.

[20] Yuvaraja S, Surya S G, Vijjapu M T, et al. Fully Integrated Organic Field - Effect Transistor Platform to Detect and to Quantify NO_2 Gas [J]. Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2020, 14(6): 2000086.

[21] 刘玉香. SO_2的危害及其流行病学与毒理学研究 [J]. 生态毒理学报, 2007, 2(2): 225-231.

[22] Shaymurat T, Tang Q X, Tong Y H, et al. Gas dielectric transistor of CuPc single crystalline nanowire for SO_2 detection down to sub-ppm levels at room temperature [J]. Advanced Materials, 2013, 25(16): 2269-2273, 2376.

[23] Song Z Q, Tang Q X, Tong Y H, et al. High-Response Identifiable Gas Sensor Based on a Gas-Dielectric ZnPc Nanobelt FET [J]. IEEE Electron Device Letters, 2017, 38(11): 1586-1589.

[24] 金陶胜,辛严超,殷小鸽等. 大气臭氧: 天然分布、人为影响及其健康损害 [J]. 科技导报, 2018, 36(15): 39-47.

[25] Bouvet M, Leroy A, Simon J, et al. Detection and titration of ozone using metallophthalocyanine based field effect transistors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 72(1): 86-93.

[26] Bouvet M, Guillaud G, Leroy A, et al. Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2001, 73: 63-70.

[27] Timmer B, Olthuis W, Berg A V D. Ammonia sensors and their applications—a review [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 107(2): 666-677.

[28] Tiwari S, Singh A K, Balasubramanian S K, et al. Poly-3-Hexylthiophene (P3HT)/Graphene Nanocomposite Field-Effect-Transistor as Ammonia Detector [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(9): 9634-9641.

[29] Tiwari S, Singh A K, Joshi L, et al. Poly-3-hexylthiophene based organic field-effect transistor: Detection of low concentration of ammonia [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2012, 171-172: 962-968.

[30] Han S J, Zhuang X M, Shi W, et al. Poly(3-hexylthiophene)/polystyrene (P3HT/PS) blends based organic field-effect transistor ammonia gas sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 225: 10-15.

[31] Mun S, Park Y, Lee Y-E K, et al. Highly Sensitive Ammonia Gas Sensor Based on Single-Crystal Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) Organic Field Effect Transistor [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2017, 33(47): 13554-13560.

[32] Rajeev V R, Paulose A K, Unni K N N. Ammonia gas detection using field-effect transistor based on a solution-processable organic semiconductor [J]. Vacuum, 2018, 158: 271-277.

[33] Wei S Y, Tian F S, Ge F, et al. Helical Nanofibrils of Block Copolymer for High-Performance Ammonia Sensors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(26): 22504-22512.

[34] Sujarwata S, Marwoto P, Handayani L. Thin Film-Based Sensor for Motor Vehicle Exhaust Gas, NH_3, And CO Detection [J]. Jurnal Pendidikan Fisika Indonesia, 2016, 12(2): 142-147.

[35] Wang B H, Ding J Q, Zhu T, et al. Fast patterning of oriented organic microstripes for field-effect ammonia gas sensors [J]. Nanoscale, 2016, 8(7): 3954-3961.

[36] Sahu P K, Pandey M, Kumar C, et al. Air-stable vapor phase sensing of ammonia in sub-threshold regime of poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2yl) thieno(3,2-b) thiophene) based polymer thin-film transistor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 246: 243-251.

[37] Sizov A S, Trul A A, Chekusova V, et al. Highly Sensitive Air-Stable Easily Processable Gas Sensors Based on Langmuir - Schaefer Monolayer Organic Field-Effect Transistors for Multiparametric H_2S and NH_3 Real-Time Detection [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(50): 43831-43841.

[38] Fan H D, Han S J, Song Z H, et al. Organic field-effect transistor gas sensor based on GO/PMMA hybrid dielectric for the enhancement of sensitivity and selectivity to ammonia [J]. Organic Electronics, 2019, 67: 247-252.

[39] Chu Y L, Li H, Huang J, et al. High Signal - to - Noise Chemical Sensors Based on Compensated Organic Transistor Circuits [J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4(10): 1900410.

[40] Li H Y, Shi Y J, Han G C, et al. Monolayer Two-dimensional Molecular Crystals for an Ultrasensitive OFET-based Chemical Sensor [J]. Angewandte Chemie, 2020, 59(11): 4380-4384.

[41] Lukashkin N A, Sagdullina D K, Zhidkov I S, et al. Amine-selective gas sensor based on organic field-effect transistor with the porphyrin monolayer receptor [J]. Synthetic Metals, 2020, 260: 116295.

[42] Shin E-S, Go J-Y, Ryu G-S, et al. Highly Reliable Organic Field-Effect Transistors with Molecular Additives for a High-Performance Printed Gas Sensor [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(3): 4278-4283.

[43] Rahmanudin A, Tate D J, Marcial - Hernandez R, et al. Robust High - Capacitance Polymer Gate Dielectrics for Stable Low - Voltage Organic Field - Effect Transistor Sensors [J]. Advanced Electronics Materials, 2020, 6(3): 1901127.

[44] Guidotti T L. Hydrogen Sulfide: Advances in Understanding Human Toxicity [J]. International Journal of Toxicology 2010, 29(6): 569-581.

[45] Luo H W, Chen S J, Liu Z T, et al. A Cruciform Electron Donor-Acceptor Semiconductor with Solid-State Red Emission: 1D/2D Optical Waveguides and Highly Sensitive/Selective Detection of H_2S Gas [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(27): 4250-4258.

[46] Surya S G, Ashwath B S N, Mishra S, et al. H_2S detection using low-cost SnO_2 nano-particle Bi-layer OFETs [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 235: 378-385.

[47] Tang K P, Song Z Q, Tang Q X, et al. Effect of the Deformation State on the Response of a Flexible H_2S Sensor Based on a Ph5T2 Single-Crystal Transistor [J]. IEEE Electron Device Letters, 2018, 39(1): 119-122.

[48] Yuvaraja S, Bhyranalyar V N, Bhat S A, et al. A highly selective electron affinity facilitated H_2S sensor: the marriage of tris(keto-hydrazone) and an organic field-effect transistor [J]. Materials Horizons, 2021, 8(2): 525-537.

[49] Wang B, Huynh T-P, Wu W W, et al. A Highly Sensitive Diketopyrrolopyrrole-Based Ambipolar Transistor for Selective Detection and Discrimination of Xylene Isomers [J]. Advanced Materials, 2016, 28(21): 4012-4018.

[50] Wang B, Sonar P, Manzhos S, et al. Diketopyrrolopyrrole copolymers based chemical sensors for the detection and discrimination of volatile organic compounds [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 251: 49-56.

[51] Khatib M, Huynh T-P, Sun J J, et al. Organic Transistor Based on Cyclopentadithiophene-Benzothiadiazole Donor-Acceptor Copolymer for the Detection and Discrimination between Multiple Structural Isomers [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(9): 1808188.

[52] Kweon O Y, Lee M Y, Park T, et al. Highly flexible chemical sensors based on polymer nanofiber field-effect transistors [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(6): 1525-1531.