

Research
Green Chemical Engineering: Soft Matter—Review

用于可持续电子器件的软物质材料研究进展

Moon Jong Han^a, Dong Ki Yoon^{a,b,c,*}

^a Graduate School of Nanoscience and Technology, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 34141, Republic of Korea

^b Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 34141, Republic of Korea

^c KAIST Institute for NanoCentury, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 34141, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 October 2020

Revised 8 December 2020

Accepted 8 February 2021

Available online 18 April 2021

关键词

可持续

可生物降解

软物质材料

有机电子器件

摘要

在从传统化石燃料向可再生能源的转变中，生态友好材料因其可持续性和可生物降解性引起了研究人员的广泛兴趣。研究发现，在电子器件中应用可持续材料，可获得来自废弃生物资源的工业效益并起到保护环境的作用。本文综述了可持续材料用于有机电子元件（如基板、绝缘体、半导体和导体）的进展。希望本文能够引起人们对绿色和可持续工业材料及其实际应用的关注。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

目前，电子设备的发展趋势是开发具有特殊设计的有机材料。这些材料具有高韧性或高机械强度，并具有实际或潜在的应用前景，可应用于穿戴电子设备和移动医疗、体育等领域[1]。人们对有机材料关注度的提高是基于想要设计出生态友好、生物相容甚至可被人体吸收的电子元件[2–5]。采用天然材料是社会和工业的主要关注点。这一目标与电子废物量的不断增加相冲突，2018年电子废物量约为 5.0×10^7 Mt [6]。塑料的使用和浪费一直是一个严峻的问题。例如，目前聚乙烯的日常消耗量达到高峰，2015年约为275 Mt；聚乙烯广泛用于日常物品，如塑料袋、玩具和包装材料[7]。由于

新兴产业的需求增加和2020年突发的新冠病毒肺炎疫情（COVID-19），塑料的消耗量增加，完全降解这些塑料需要超过500年的时间[8,9]。

因此，保护大自然的原则激发了研究人员对生物相容性电子器件的探索，促进了有机电子器件（有机电子器件在使用后会自然降解）[10]。目前研究人员已研究了取自动物、植物和细菌的可持续有机材料，如甲壳质、纤维素、淀粉和各种蛋白质[11–24]，这些材料可被用于涂层材料、生物医学等领域。随着人们对可持续设备需求的增加，如何将非石油和特种塑料与当前生活水平相结合的问题逐渐引起人们的关注。在设备集成方面，为了确保在保护环境的同时能够受益于生物原材料，具有优异生物降解性的可持续材料获得了大量关注。但是，

* Corresponding author.

E-mail address: nandk@kaist.ac.kr (D.K. Yoon).

如何将可持续材料应用到具有高效输出的电子设备仍然是一个难题。持续的环境问题要求我们在基板、绝缘层和半导体材料中使用有机电子器件[25]。

因此,本文简要概述了能够用于可降解电路板和有机电子器件的可持续材料及其最新研究进展。本文还根据功能对软物质材料进行了分类:①基板和绝缘层;②半导体;③导体。据预测,未来随着可变形和可生物降解的电子设备应用领域的不断扩大,如置于衣服和我们的身体内,这些电子设备会像平板电脑和智能手机一样,方便我们的生活,使我们的生活变得更加舒适和安全。

2. 无源和有源元件

2.1. 基板和绝缘层

2.1.1. 纸和蚕丝

研究人员普遍认为源于自然的各种材料是制造有机电子器件基板的最合适的材料,因为它们具有许多优点,如经济效益、生物相容性和无毒性。最常见和最经典的有机基板之一是纸质衬底,其由植物或木材的纤维素制成。纤维素的物理特性使其能够大面积覆盖,并能够大规模生产。纸张优于其他可变形无源材料,其价格低(约为 $0.2 \text{ USD}\cdot\text{m}^{-2}$),具有高韧性,并具有卷对卷(R2R)生产能力,加工速度快(约为 $25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) [26]。除了应用于包装和储存,纸张还被用作各种非常规形式的基材。研究人员已经在纸质衬底上成功制造出基于有机薄膜晶体管(OTFT)的电路,相比用常规聚合物基材制造出的电路,该电路已显示出相当的柔性和特定结果[图1(a)] [27–29]。目前,人们已在纸币制造及防伪方面实现了低电压驱动有机薄膜晶体管的应用。无论纸币纸张的表面粗糙度如何,人们都可以在电压小于 2 V 、迁移率约为 $0.3 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的条件下,在纸质衬底上制造有机薄膜晶体管。Yun等[30]、Shao等[31]、Ha等[32]、Casula等[33]以及Martins等[34]利用基于纸质衬底的低功率驱动互补金属氧化物半导体(CMOS)反相器。图1(b) [29]为互补金属氧化物半导体反相器的电路示意图。此外,纸质衬底被用于其他光电设备,包括有机光伏电池(OPV)和热变色显示器[35–37]。通过采用柔版印刷和凹版印刷工艺,卷对卷印刷展示了有机光伏电池的先进性能。该器件具有倒置结构,如氧化锌/锌(ZnO/Zn)基电极和基于经济材料(采用低温溶液工艺制作)的导电聚合物的上电极[图1(c) [37]]。另一个

例子是利用低温化学气相沉积(CVD)法在纸质衬底上制造的光伏电池,该器件由导电聚合物电极、活性有机层和反射背电极组成,如图1(d) [38]所示。上述研究制造了有机光伏器件阵列,并通过反复折叠测试证明其在可折叠情况下并不会降低电气特性。

蚕丝是另一种历史悠久的天然材料,已应用于绝缘层和用作电子器件基板。蚕丝是由丝心蛋白和丝胶蛋白组成的多肽聚合物。丝心蛋白具有多个甘氨酸、丝氨酸和丙氨酸单元,它们通过链间氢键作用,可增强蚕丝的机械强度[图2(a)] [39]。Hota等[40]通过处理生物原丝素蛋白制造了透明生物记忆电阻器,并分析了该装置的耐久性和持续性。如图2(b) [40]所示,基于丝心蛋白的金属绝缘电容器表现出记忆电阻的功能,同时具有整流特性。此外,蚕丝被用作有效栅极的绝缘层,将其置于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基板上[图2(c)],其在低电压运行条件下表现出约 $23 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的迁移率[41]。Capelli等[42]制作了基于蚕丝的有机发光晶体管,其可产生 100 nW 的光发射。Chang等[43]利用蜘蛛丝作为基于戊烯半导体的有机薄膜晶体管中的聚电解质绝缘层,研究了在不同湿度下丝质绝缘层水合作用的重复性。此外,各研究团队研究了蚕丝的特性,包括可变形性和优异的力学性能。Kim等[44]利用蚕丝制作了具有生物可吸收特性的金属电极[图2(d)],并展示了转印工艺。制作顺序为:先在聚甲基丙烯酸甲酯临时基板上制作金属氧化物场效应晶体管(FET);然后,在聚二甲基硅氧烷基材上取出器件;最后,电极被转印到硅质基板上的丝膜上,产生可再吸收元件。这些元件可被安全植入体内,并且在体内可调节其结晶度,从而调节瞬态时间。在后续的研究中,Hwang等[45]通过控制瞬态时间和分辨率,进行了电子器件与活体组织相互作用的生物医学应用。

2.1.2. 纤维素和纤维素衍生物

纤维素是自然界中生物聚合物的一种,其优于非碳水化合物木质素,是最重要的生物质材料之一。纤维素是一种有序材料,可形成稳定的纳米结构,其中范德瓦尔斯相互作用和氧原子与羟基之间的氢键导致横向堆积。这种堆积导致聚集体或纳米纤维形成更大的微纤维,研究人员对这种微纤维的晶体结构和非晶畴进行过详细的研究。此外,可从纤维素的结晶区提取纤维素纳米晶体(CNC),纤维素纳米晶体具有高纵横比、高机械强度和特殊的光学性能[46–51]。通过利用具有液晶

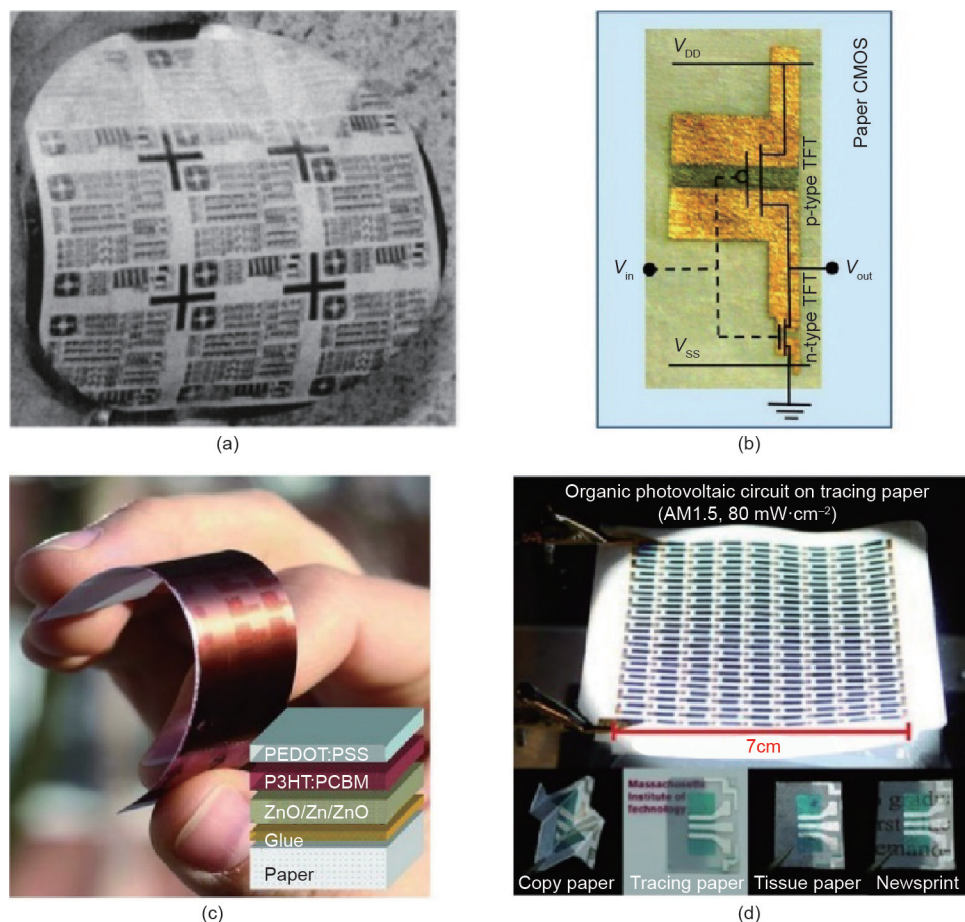


图1. 基于纸质衬底的电子器件。(a) 在纸质衬底上制造的有机薄膜晶体管阵列。经AIP Publishing许可, 转载自参考文献[27], ©2004。(b) 在纸质衬底上制造的互补金属氧化物半导体反相器电路。经Wiley-VCH许可, 转载自参考文献[29], ©2011。(c) 带有器件构型、经溶液处理的纸基柔性有机光伏电池(右下角)。经Wiley-VCH许可, 转载自参考文献[37], ©2011。(d) 半透明纸张上的化学气相沉积太阳能光伏电池图像。经Wiley-VCH许可, 转载自参考文献[38], ©2011。TFT: 薄膜晶体管; V_{in} : 输入电压; V_{out} : 输出电压; V_{DD} : 漏极对漏极电压; V_{SS} : 源对源电压。PEDOT:PSS: 掺杂聚阴离子聚(苯乙烯磺酸盐)的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)系统。P3HT:PCBM: 聚[3-(7-己酸钾)-噻吩-2,5-二基]: (6,6)-苯基-C₆₁-丁酸甲酯。

(LC)特性的压印功能, 纤维素纳米晶体有可能生成有序生长有序半导体聚合物, 即聚[3-(4-丁酸钾)噻吩-2,5-二基] (PPBT) [图3 (a)] [52]。在混合溶液状态下, PPBT分子与纤维素纳米晶体的液晶模板结合, 形成定向的有序状态。从而, 呈现液晶相的纤维素纳米晶体的存在和堆积导致了PPBT分子的 π - π 堆积增强。PPBT聚合物链与纤维素纳米晶体结合, 在纤维素纳米晶体聚合物的限制下遵循其组织结构[53]。为最小化上述的几何限制, PPBT链聚集并定向, 通过减小取向熵来最大化平移熵。此外, 研究人员通过圆二色谱测量分析了PPBT/CNC复合物中的手征性, 表明聚合物链会模拟螺旋状液晶主体(纤维素纳米晶体)的手征性。

此外, 纤维素能使电子元件具有绝缘特性。连接官能团可以使纤维素衍生物——三甲基甲硅烷基纤维素(TMSC)溶液具有可加工性, 从而使其可以用作薄

膜晶体管(TFT)的超薄绝缘膜[图3 (b)] [54]。将基于氧化铝、 Al_2O_3 和三甲基甲硅烷基纤维素的混合有机/无机绝缘层用作器件制造的覆盖层。通过使用绝缘层, 基于p型和n型半导体的薄膜晶体管可在约15 V下工作, 表现出约 $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的电荷载流子迁移率。由于浅陷阱程度低, 基于三甲基甲硅烷基纤维素的器件表现出可忽略不计的电迟滞。另一项研究利用基于纤维素的离子凝胶作为栅极绝缘层, 设计了电解质栅控有机薄膜晶体管, 如图3 (c) [55]所示。电解质薄膜具有离子导电性、高绝缘性和高韧性, 这使其拥有优异的绝缘特性和 $4.5 \sim 15.5 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的高电容。图3 (c)显示了基于氧化锌纳米棒半导体的离子凝胶电解质栅控薄膜晶体管, 在0.8 V下导通时, 具有约100的开/关比, 这与从转移曲线提取的数据一致。

由于绝缘体和半导体之间的界面处存在感应电荷载

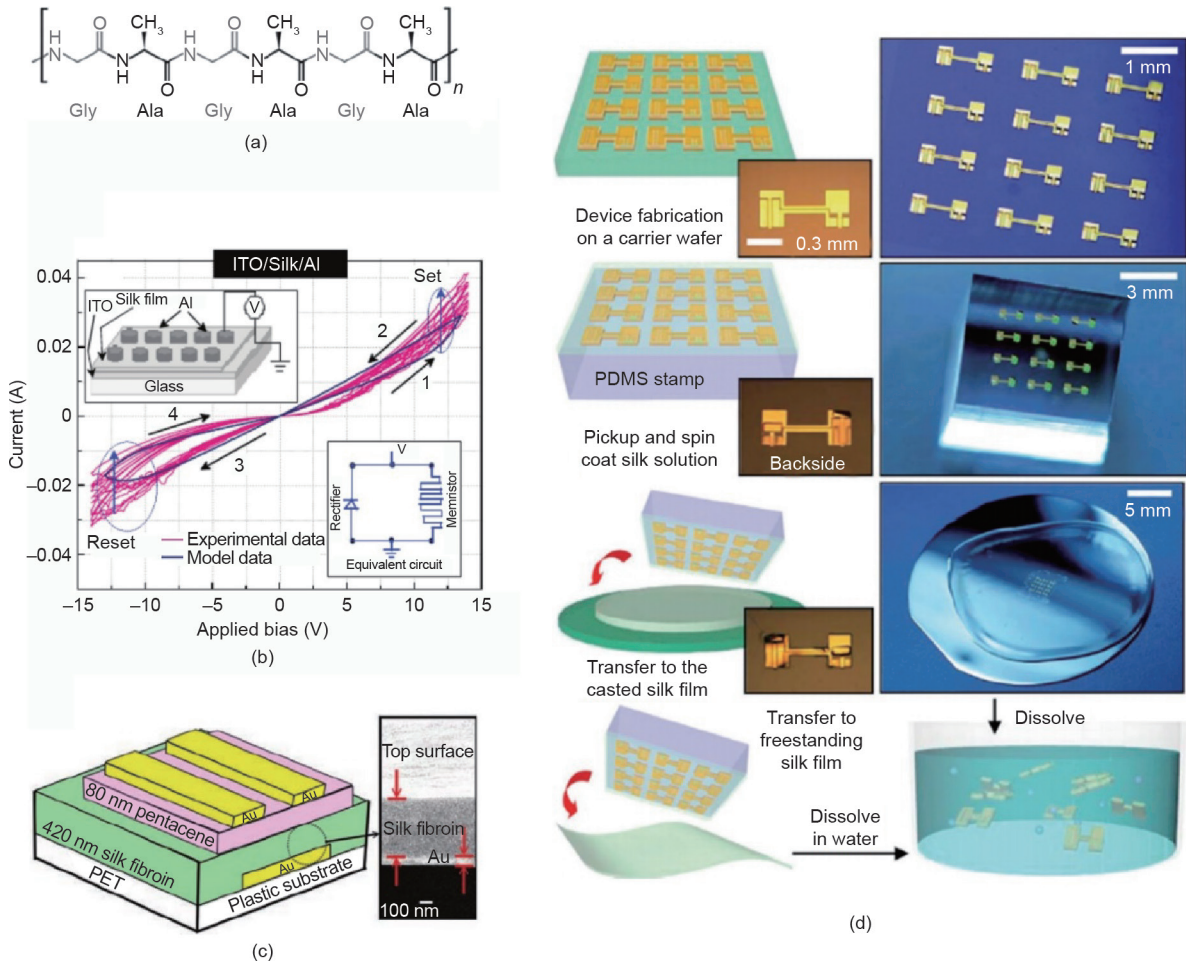


图2. 丝质绝缘层和基板。(a) 丝心蛋白的化学结构；(b) 基于丝心蛋白的生物记忆电阻器具有可逆性和非挥发性。经Wiley-VCH许可，转载自参考文献[40]，©2012。(c) 将经溶液处理的丝心蛋白薄膜作为柔性有机薄膜晶体管中的绝缘层。经Wiley-VCH许可，转载自参考文献[41]，©2011。(d) 用于将传感器阵列转移到脑组织上的生物可吸收丝质基板。经Springer Nature许可，转载自参考文献[44]，©2010。ITO: 锡锡氧化物；PDMS: 聚二甲基硅氧烷；PET: 聚对苯二甲酸乙二醇酯。

流子，因此纤维素层在存储器件中具有良好的绝缘性能。Chiu等[56]利用生物材料的官能团捕获或积累界面上产生的电荷载流子，以提高器件的性能。此外，大量含有羟基的多糖和 α -葡聚糖衍生物具有多重电荷存储特性，并显示紧密的界面或多糖结构。如图3(d) [56]所示，多糖，如麦芽七糖 (MH)、葡聚糖和聚蔗糖，被应用于半导体下方的晶体管。在栅极正电压下，转移特性中存在相当大的阈值电压变化，且这种变化一直存在。这表明电场产生的电荷载流子在栅极电压下能够聚集在多糖表面。因此，高漏极电流具有源自强电荷捕获的非易失性和稳定保持特性。当电子从半导体中传输出来时，羟基去质子化，诱导氧离子。产生的羟基化阴离子可增强氢键，从而增强多糖电子电荷的储存能力。此外，在存储器件中，具有有机半导体的多糖与嵌段共聚物驻极体、麦芽糖-嵌段-聚苯乙烯 (MH-b-PS) 相互作用[图3(e)] [57]。因为羟基在有源接触范围内，所以水平排列

的圆柱形麦芽七糖的电子捕获性能优于球形随机域（涂覆状态）、垂直排列的圆柱形结构（8 h退火）或水平排列的圆柱形结构（12 h退火）的电子捕获性能。利用1-氨基苊与麦芽七糖衍生物中的羟基之间的氢键可以进一步提高电学性能。通常，这种构型提供了一种出色的闪存能力，具有较宽的存储窗口（约50 V）、约 1×10^4 s的保持时间、约 1×10^5 的开/关电流 (I_{on}/I_{off})，以及约250个周期的稳定可逆性。因此，该结果表明：多糖官能团可调节具有高性能的可持续晶体管存储器件的电学性能。

2.1.3. 树脂、明胶、蛋白和芦荟

树脂是一种源自植物和动物的生物材料。例如，植物树脂包括树液或黏性分泌物。树脂是一种具有疏水性、挥发性和非挥发性的萜类化合物，在植物表面内部或上方存在或不存酚类次级复合物。研究人员对如何

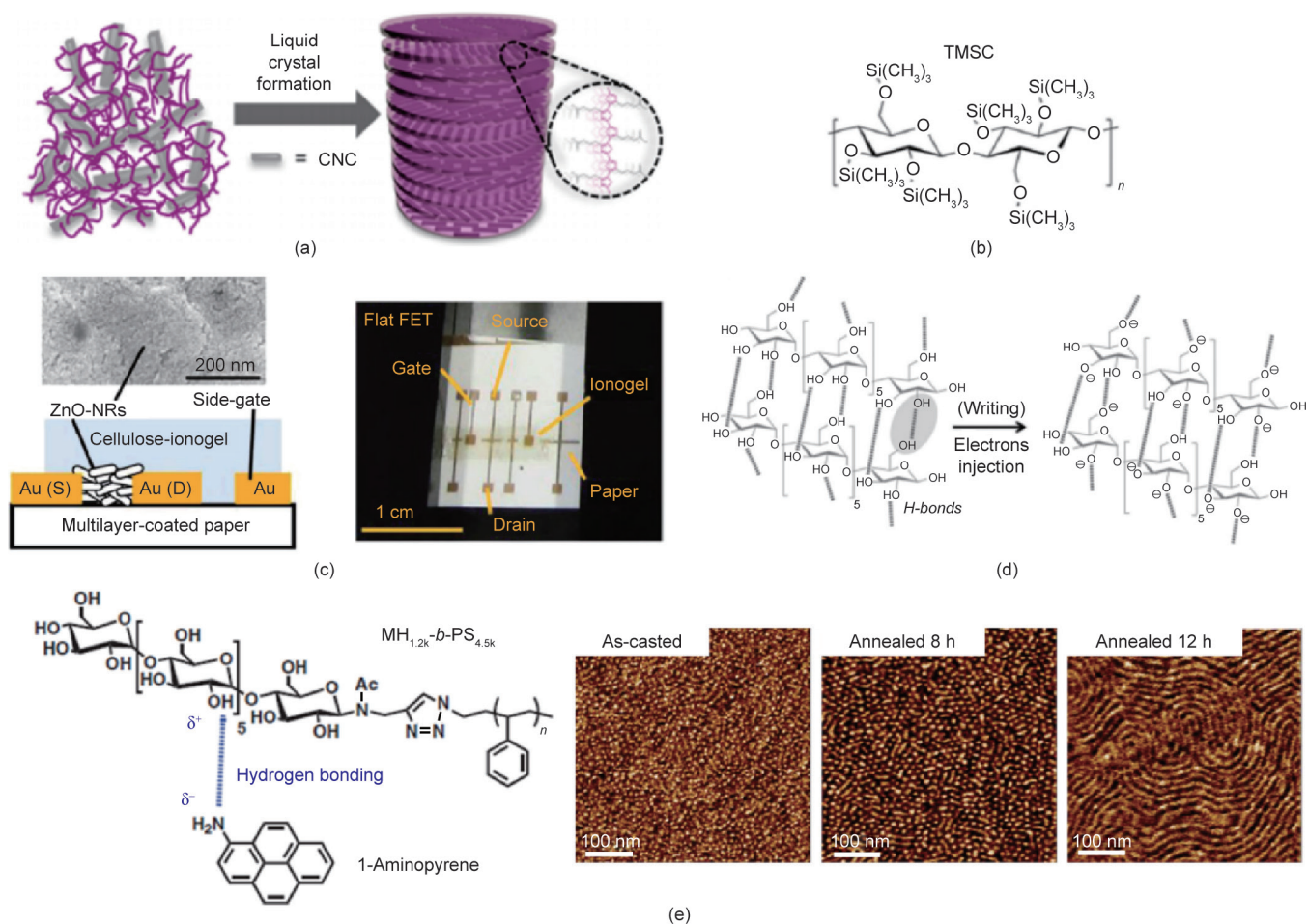


图3. 纤维素的液晶特性和绝缘性质。(a) 纤维素液晶模板辅助的半导体聚合物取向；(b) 具有三甲基甲硅烷基纤维素化学结构的纤维素衍生物绝缘层的有机薄膜晶体管示意图；(c) 具有电学性能的基于纤维素离子凝胶的薄膜晶体管结构弯曲试验；(d) 具有麦芽七糖绝缘层的有机薄膜晶体管存储器件和本文提出的存储机制；(e) $MH_{1,2k}$ - b - $PS_{4,5k}$ 二嵌段共聚物的化学结构，其有机薄膜晶体管存储器件特性与分子构型有关。(a) 经 American Chemical Society 许可，转载自参考文献[52]，©2017；(b) 经 Wiley-VCH 许可，转载自参考文献[54]，©2015；(c) 经 Wiley-VCH 许可，转载自参考文献[55]，©2013；(d) 经 Wiley-VCH 许可，转载自参考文献[56]，©2015；(e) 经 Wiley-VCH 许可，转载自参考文献[57]，©2014。

将它们应用于医药领域、水漆和漆膜的工业生产以及熏香和香料领域展开研究。例如，产自植物的琥珀和椰子油具有很高的隔热能力。此外还有动物衍生的树脂。例如，虫胶是一种动物衍生的树脂，提取自胶虫。虫胶曾被用于生产每分钟80转的立体声唱片夹，现在更常用于阻止柑橘类水果水分的减少，还用于生产治疗性胶囊以漂浮在胃肠上部未受影响区域并搜索该区域[58]。Goswami [59]研究了天然树脂虫胶，Irimia-Vladu等[60]在有机薄膜晶体管中使用虫胶作为绝缘层。他们用酒精溶剂溶解虫胶薄片，通过不同的溶液处理方式，如滴涂和旋涂，产生不同厚度的薄膜。通过不超过100 °C的加热过程进行后交联，产生明显的表面光滑度。此外，他们制作了虫胶绝缘有机薄膜晶体管，该晶体管显示出优异的光滑性、偶极分子或离子无弛豫。图4 (a) [60]为具有虫胶绝缘层的 C_{60} 和戊烯有机薄膜晶体管构型示意

图。其电学性能具有明显的迟滞现象，表明被捕获的电子或空穴的密度很小。关于其他从植物中提取的树脂在电子器件中的应用，还有待研究。

明胶作为一种常用材料有着悠久的历史。例如，古埃及人从骨头和动物皮毛中获取天然胶原蛋白作为黏合剂。2010年，明胶被首次应用于具有明胶基板的、可完全生物降解的以及具有生物相容性的有机场效应晶体管 (OFET) [61]。硬质明胶光滑表面的均方根 (RMS) 粗糙度约为30 nm。在有机电子器件中，最小化基材的粗糙度是至关重要的，原因是粗糙度会影响薄膜的制造工艺，进而影响每个绝缘体和半导体的功能以及电极层界面的功能。图4 (b) [61]为典型的明胶电子器件，该器件具有低泄漏电流，通过热蒸发，在明胶膜上的正四十四烷层发生钝化且迟滞最小化。明胶的另一个应用是其在高分子配合物中的应用。

近期研究人员正在寻找能够调节生物医学电子器件和可降解生物装置的降解性与溶解性的元素。Acar等[62]证明了以聚乙烯醇(PVA)为高分子配合物的明胶可改善有机场效应晶体管中绝缘层的力学特性。此外,明胶具有生物降解性和无毒性的优点使其成为制备生物可吸收电子器件的理想材料[63]。据报道,通过改变聚乙烯醇-明胶复合物中明胶的量,可调节薄膜的可溶性,从而在器件制造过程中优化该绝缘层的分辨率。

通过研究,人们可以得到各种电子材料的特性。例如,Chang等[64]使用从鸡蛋清中提取的纯蛋白作为有机场效应晶体管内的绝缘体。通过原子力显微镜(AFM)测量的表面平滑度的均方根粗糙度约为2 nm,具有出色的绝缘性能,表明蛋白适用于有机薄膜晶体管。图4(c)[64]中左侧的图像为蛋白器件的构型,该器件的电容约为 $10 \text{ nF} \cdot \text{cm}^{-2}$,介电常数 ϵ 约为6(与变性蛋清的介电常数一致,约为5.5)[65]。这些有机薄膜晶体管的输出电流约为 $3 \times 10^{-6} \text{ A}$,迟滞和栅极泄漏电流可忽略不计(约为 $1 \times 10^{-10} \text{ A}$)。此外,当将这种蛋白绝缘层用于柔性有机场效应晶体管器件时,反相器电路具有中等的电学性能。

库拉索芦荟,俗称芦荟,是一种生长在贫瘠土地上的多汁植物。芦荟凝胶是一种通常用作减轻昆虫叮咬和晒伤的抗炎药物。其叶片含有一种凝胶,主要成分是水,含有少量葡甘露聚糖、氨基酸、脂质、甾醇和维生素[66]。该凝胶经济且易于使用,适用于具有生物相容性和可生物降解的电子器件。基于上述原因,Khor和Cheong[67]将芦荟用于电子器件的开发,他们研究了普通芦荟凝胶的绝缘特性。一个打印的芦荟层的 ϵ 值约为4。图4(d)[68]为n型有机薄膜晶体管的示意图,其绝缘层是一种从新鲜芦荟叶片获得的芦荟膏与 SiO_2 纳米粒子的复合物,用以增强 C_{60} 与芦荟凝胶的相容性。在制作完成器件后,研究人员立即对其进行了输出特性分析,15 d后再次进行了分析,发现半导体和电极氧化会导致绝缘体水合,从而使电子器件的电学性能下降[69]。图4(d)[68]为干燥芦荟薄膜的简单存储单元结构。薄膜的干燥温度会影响其物理化学特性,导致器件特性发生变化,从而影响设置和复位电压。开关特性具有极高的重现性, $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 约为 1×10^4 ,保留时间为12 h,耐久性为100个开关周期。

2.2. DNA 和碱基

自首次观察到DNA的双螺旋结构以来,它就引起

了学术界和工业界的关注[70]。除常见的生物应用之外,在过去的几十年里,DNA材料的自组织机制引起了非传统应用领域的兴趣,如生物计算领域和信息存储领域[71-74]。纳米技术领域的工程师和科学家已使用DNA作为模板创建了复杂的纳米级或微米级结构[75-78]。此外,由于与分子线生长的起始过程相似,具有负电荷主链的长聚合物链,已被材料和电气科学的研究人员用于探索原子尺度的电荷传输特性。近期研究表明DNA在细胞外具有可行性的应用,如纳米技术、信息存储、电子器件、生物传感等。通过加强DNA不同研究领域的融合研究,电子器件研究取得了深刻而独特的发展。这些电子器件可以以纳米级的精度调制信号。典型的体内DNA材料由两条宽度仅为2~3 nm但长度为多个碱基对的核苷酸链组成。双螺旋构型以核碱基之间的氢键为基础。核苷酸包含戊糖、磷酸基团和含氮碱基。常见的DNA含氮碱基包括腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胸腺嘧啶(T)、胞嘧啶(C)。DNA材料的能级跨度广,从最高占据分子轨道(HOMO)到最低未占据分子轨道(LUMO),使其便于在电子器件中选择合适的电子和空穴传输。如图5(a)[79]所示,逸出功为4.7~5.1 eV的铟锡氧化物(ITO)、金(Au)和聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)等电极通常应用于阳极,用于在光电器件中注入空穴。铝电极的逸出功为4.1~3.1 eV,带有LiF层,主要应用于阴极,用于注入电子。由于可灵活控制电荷传输,含氮碱基也被用于有机发光二极管(OLED)。Steckl[80]、Hagen等[81]和Lee等[82]对DNA在有机发光二极管中的应用展开研究,并提出DNA作为一种可持续材料,具有应用于光波导和激光元件的潜力[图5(b)[83]]。与传统的有机发光二极管相比,在有机发光二极管中使用掺有荧光发光元件的DNA薄膜还可提高器件的亮度,其中的DNA薄层被用作高效电子阻挡层(EBL),但其不会干扰空穴传输过程。因此,如图5(b)所示,DNA薄层可利用具有特定荧光团修饰的荧光有机发光二极管产生激子,如用于绿光发射的标准三(8-羟基喹啉)铝和用于蓝光发射的*N,N'*-联苯-*N,N'*-双(1-萘基)-1,1'-联苯基-4,4''-联氨。如图5(b)所示,当DNA-表面活性剂复合物薄膜用于磷光有机发光二极管时,其亮度和效率优于其他磷光有机发光二极管。另外,Gomez等[84]证明,通过使用T和A作为高效电子阻挡层,可提高光电发射效率。

在后续的研究中,G、C和尿嘧啶(U)被用作高效电子阻挡层和空穴阻挡层(HBL),进行薄膜制造和电

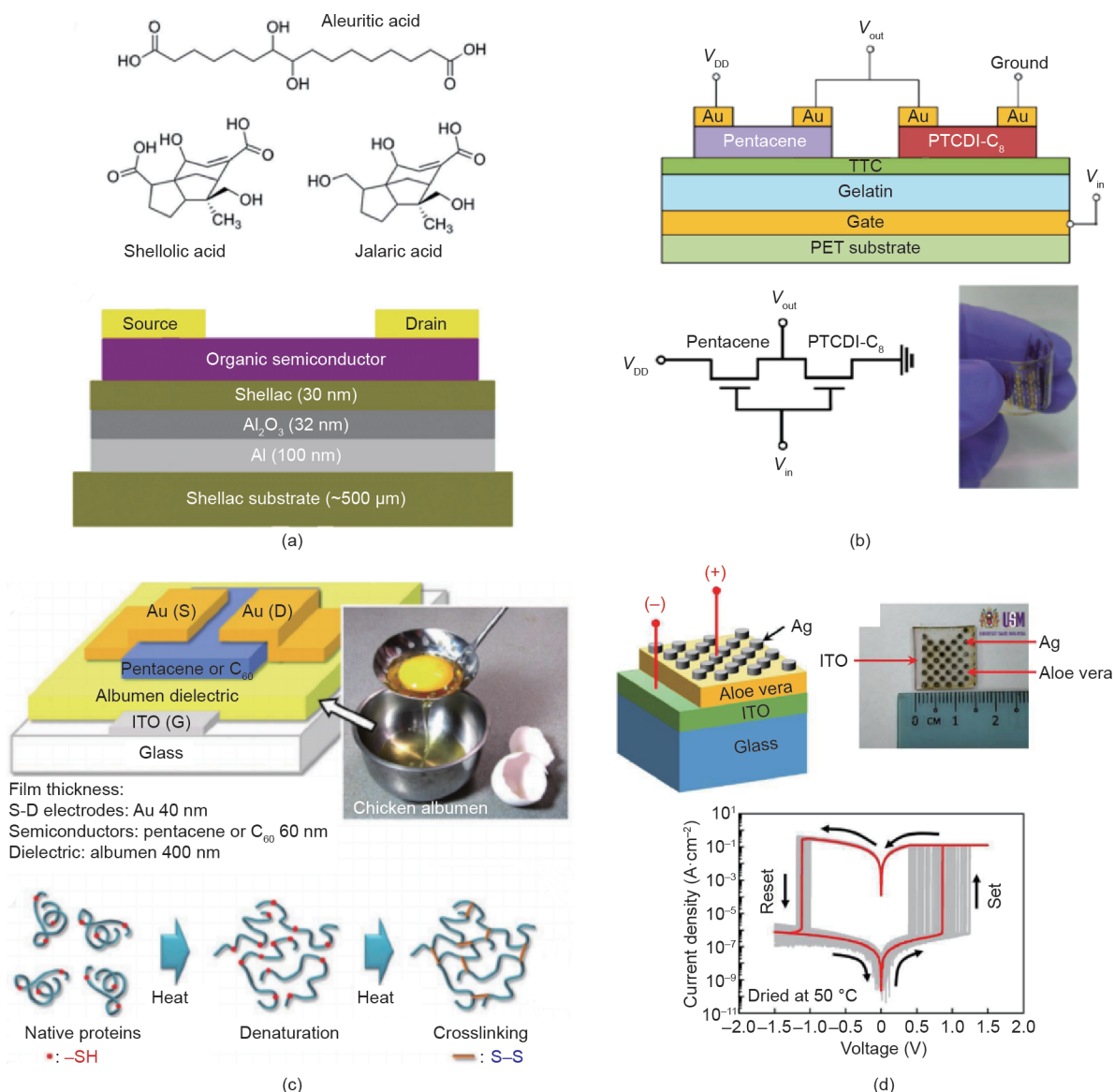


图4. 树脂、明胶、蛋白和芦荟的绝缘特性。(a) 虫胶树脂的基本化学元素及以此为基础制作的有机薄膜晶体管构型示意图；(b) 以明胶作为栅极绝缘层（柔性）的反相器示意图；(c) 以交联蛋白作为绝缘层的有机薄膜晶体管器件；(d) 芦荟存储器件的构型示意图，其在电阻开关测试期间具有电学性能。TTC：正四十四烷；ITO：锡锡氧化物；PTCDI-C₈：N,N'-二辛基-3,4,9,10-二甲酰亚胺。(a) 经Royal Society of Chemistry许可，转载自参考文献[60]，©2013；(b) 经Elsevier许可，转载自参考文献[61]，©2010；(c) 经Wiley-VCH许可，转载自参考文献[64]，©2011；(d) 经Elsevier许可，转载自参考文献[68]，©2017。

子表征[84]。在这些研究中，含氮碱基表现出与DNA相当的最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道能级（即3.5~4.0 eV）；此外，1.8~3.0 eV的电子亲合力值能够增加电子器件结构的组合数量。表1 [79]概述了作为高效电子阻挡层和空穴阻挡层的各种含氮碱基的光学特性。

如图5 (a) 所示，含氮碱基的最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道之间的能级差为3.6~4.0 eV，分别用灰线和黑线表示。电离能最高占据分子轨道的增加遵循以下顺序： $G < A < C < T < U$ 。因此，G具有最小的电离能，最高占据分子轨道约为6 eV，最低未占据分子轨道（电子亲和力）约为2 eV。G是阻碍电子传输的有

效空穴受体。相比之下，U的最大电离能约为7 eV，电子亲和力约为3 eV。因此，U是阻碍空穴传输的有效电子受体[85,86]。因为研究人员在离散实验情况下使用了独立的测量方法，所以之前的研究结果[87~91]发生了变化，但结果的共同趋势几乎相同。随着核酸碱基的加入，核酸可用于空穴和电子的阻断传输，因此具有广泛的应用潜力。早期的理论模型表明，DNA可以作为一种有效的传导线，电荷沿数个含氮碱基对进行充分的离域传输[92]；在这种情况下，通常由正电荷沿传输链移动进行短距离传导[93,94]。通常认为具有最高占据分子轨道能级的G含氮碱基为显性空穴[95,96]。研究人员对

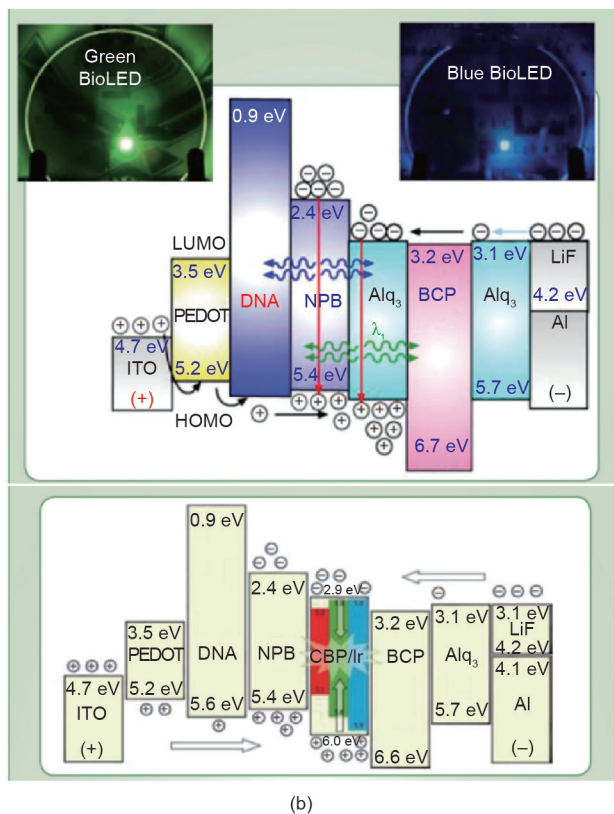
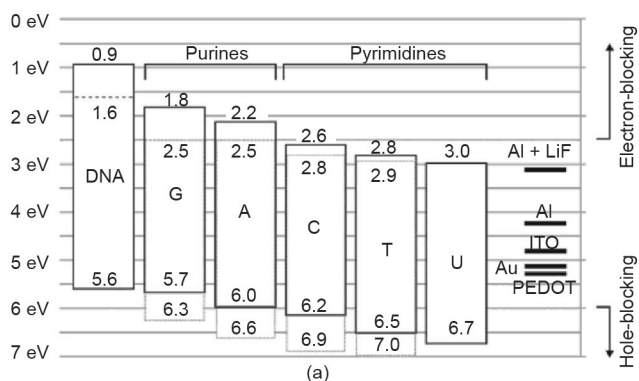


图5. DNA结构及其在有机发光二极管中的应用。(a) DNA和含氮碱基(与电极相比)的能级;(b)具有DNA的电子阻断和空穴传输层的荧光与磷光有机发光二极管。NPB: *N,N'*-联苯-*N,N'*-双(1-萘基)-1,1'-联苯基-4,4''-联氨; Alq₃: 三(8-羟基喹啉)铝; BCP: 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲绕啉; CBP: 4,4'-双(*N*-咔唑基)-1,1'-联苯基; Ir: 铱。(a) 经Wiley-VCH许可, 转载自参考文献[79], ©2015; (b) 经Optical Society of America许可, 转载自参考文献[83], ©2011。

具有金电极的G-显性链展开了模拟研究[图6(a)[96]], 证明沿定域轨道空穴跳跃率。

虽然通常认为电荷传输的机制遵循G碱基, 但长程电荷传输很难实现, 原因是这一过程会导致饱和, 产生矛盾或不可复制的结果。独特的DNA系统还可使我们能够对材料特性(直径、序列和刚度)进行各种修改, 从而调节电学特性。在研究使用DNA作为电线时, 由于与其他含氮碱基相比, G的氧化电位最低, 因此其被

确定为基本含氮碱基[图6(b)[97]、(c)[98]]。G碱基很容易在氧化应激下失去电子, 产生正电荷, 脱离碱基并继续移动, 遵循G-显性序列。由于G-显性序列的氧化电位降低, 正电荷可从一个G碱基转移到不同的G序列, 吸引电荷载流子[99]。通常, n型和p型半导体分别使用电子和空穴来产生电流。按照这一特性, 可沿特定的方向调制电流, 这属于半导体器件的基本特征。含氮碱基中的(G+C)-和(A+T)-显性序列分别表现出p型和n型特征[97,98]。因此, 通过利用DNA的特性, 理论上有一个比任何硅基器件都强的逻辑元件可以创建具有短序列的DNA碱基对。研究人员已提出基于DNA分子的单电子晶体管[100]。

Zhang等[101]使用DNA作为覆盖层, 在半导体和电极之间形成一个夹层, 增强了有机薄膜晶体管中的电荷注入。如图7(a)[101]所示, DNA层有助于空穴和电子引入。有机薄膜晶体管是基于n型半导体材料、(6,6)-苯基-C₇₀-丁酸甲酯和4,7-双{2-[2,5-双(2-乙基己基)-3-(5-己基-2,2':5',2''-三噻吩-5''-基)-吡咯[3,4-c]吡咯-1,4-二酮-6-基]-噻吩-5-基}-2,1,3-苯并噻二唑, 或含二酮吡咯并吡咯(DPP)的小分子。与没有夹层的器件相比, 具有DNA注入层的有机薄膜晶体管的电荷载流子迁移率具有高达一个数量级的电荷优化[图7(b)[101]]。由于n型和双极半导体的夹层作用, 接触有机薄膜晶体管的上部通过喷涂结合DNA层, 作为空穴注入层[102]。通过将DNA层引入有机薄膜晶体管, 饱和区的漏极电流从0.6 μA增加到1.5 μA, 电荷载流子从0.01 cm²·V⁻¹·s⁻¹增加到0.1 cm²·V⁻¹·s⁻¹。器件性能的优化是由电极和半导体界面之间偶极形成引起的接触电阻的降低导致, 通过此方式可以降低空穴注入势垒。

此外, 自20世纪40年代以来, 研究人员已证明水合作用中的液晶相, 对无DNA链序列和链间相关性影响的X射线结构因子的测量做出了重要贡献[103,104]。研究人员使用光学[105-108]、X射线[109]和磁共振[110,111]测量技术对在溶液状态下呈现液晶相的双B型DNA进行结构分析, 测量的链长从百万碱基对(bp)到大约100 bp, 分别为半柔性聚合物和刚性棒状元件。其尺寸与B型DNA相似, 约为45 nm的弯曲持续长度L_p[112]。研究人员根据分析证实了不同浓度的各向同性相(Iso)、手性向列相(N*)、单轴柱状相(C_U)和高阶柱状相(C₂)液晶相以及晶体相(Cr)。通过让DNA的液晶特性与主体材料吻合(如纤维素纳米晶体[113-115]), 我们获得了基于π共轭聚合物、聚[3-(7-

表1 DNA高效电子阻挡层和空穴阻挡层的各种含氮碱基的光学特性[79]

Type	Turn-on (V)	Maximum luminance ($\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$)	Maximum current efficacy ($\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$)	Maximum luminous efficacy ($\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$)	Quantum efficiency (%)	
					External	Internal
EBL type						
Baseline	3.25	95.179	38.5	22.3	10.7	59.4
G	4.75	17.191	44.3	21.9	12.3	68.3
A	5.00	82.289	51.8	21.2	14.3	79.4
C	5.00	5.646	36.1	14.5	10.0	55.6
T	7.75	3.844	22.6	6.9	6.36	35.0
U	7.00	21.000	3.3	1.2	0.9	5.0
DNA-CTMA	3.75	60.061	43.3	25.6	12.0	66.7
HBL type						
G	6.00	16.000	1.3	0.6	0.4	2.2
A	5.50	215.000	10.0	0.4	0.3	1.6
C	5.50	217.000	5.2	2.1	1.5	8.3
T	5.50	362.000	15.1	5.0	4.2	23.3
U	4.25	4.045	16.3	7.4	4.6	25.6

CTMA: cetyltrimethylammonium.

己酸钾)-噻吩-2,5-二基] (P3PHT) 和自组装DNA模板的高度有序且定向的有机薄膜晶体管[图7 (c)] [116]。DNA的加入能够诱导高度有序的P3PHT聚集体, 其成核并激发P3PHT聚集体的生长, 而剩余的P3PHT自发成核。通过原子力显微镜和偏光显微镜分析可知, DNA模板可诱导P3PHT客体的分子取向。基于主体材料的各向异性复合物根据链间 (π - π 堆叠) 和链内传输 (π -共轭) 表现出各向异性的电学和光学特性。与之前的研究相似, P3PHT/DNA复合物的薄膜具有一定程度的垂直分离, 其中源极/漏极电极和半导体层之间的界面主要包含DNA, 以确保空穴注入时势垒较低[101]。此外, DNA和 Cu^{2+} 之间的静电吸引力允许p掺杂, 可使器件的迁移率约达 $0.2 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

如上所述, DNA链的长度引起了人们对电荷沿DNA链传输(将DNA视为纳米线)的研究[117]。研究人员还对双螺旋DNA主体中嵌入的发光体的光发射的改善进行了研究[118], 使得利用DNA研究有机电子应用成为可能。尽管人们已将天然DNA钠盐用于薄膜电子领域, 但仍很难从水溶液中制备出均匀的薄膜[119]。为解决上述问题, 研究人员将阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基氯化铵)与带负电荷的DNA主链结合, 生成DNA-表面活性剂盐——DNA-十六烷基三甲基铵(CTMA)[图8 (a)] [119]。然后将层间链溶解在醇溶剂中, 用于旋涂工艺[120]。在该工艺中, 研究人员已完成对DNA-CTMA薄膜的光学、电学和磁学测量[121]。DNA-CTMA复合物的能级范围广, 可

为有机电子器件制造一个具有空穴传输层的理想电子阻挡层[图8 (b)] [122]。在电容器和栅极绝缘体应用中, 其在低频下的高介电常数 K 约为8; 在含有陶瓷的复杂情况下, 介电常数可高达15。据研究, 在含有溶胶-凝胶混合物的情况下, 绝缘性能的扰动为 $4 \text{ MV}\cdot\text{cm}^{-1}$ [123,124]。因此, DNA薄膜通常用作栅极绝缘层, 其中DNA-CTMA和 Al_2O_3 栅极绝缘体复合物的有机薄膜晶体管与原始的DNA-CTMA的有机薄膜晶体管相比, 迟滞降低[图8 (c)] [122]。此外, 经修饰的具有光反应性侧链的DNA已通过紫外线(UV)照射显示出交联特性, 可产生不同的溶解度和绝缘特性, 且迟滞特性有所改善[122,125,126]。据研究, 一种基于DNA的高介电常数陶瓷复合物, 如 BaTiO_3 和 TiO_2 , 能够进一步改善有机电子器件的电学性能[123]。

2.3. 半导体

自然界中存在许多 π -共轭分子, 它们具有半导体特性, 可应用于光学和电子有源元件中。例如, 与光合作用相关的分子, 如卟啉和多烯, 具有离域共轭的发色团, 其化学结构与合成共轭聚合物非常相似。此外, 研究人员已证明具有 π -共轭的有机染料是无害的, 可用于纺织品、油墨等领域。1975年, Tang和Albrecht [127]制造了一种基于叶绿素a薄膜的夹层光伏二极管。这是有机电子器件利用天然半导体的典型例子。然而, 这种材料在实际应用中存在一些问题, 比如功率转换效率低和不稳定操作条件引起的低电荷传输。

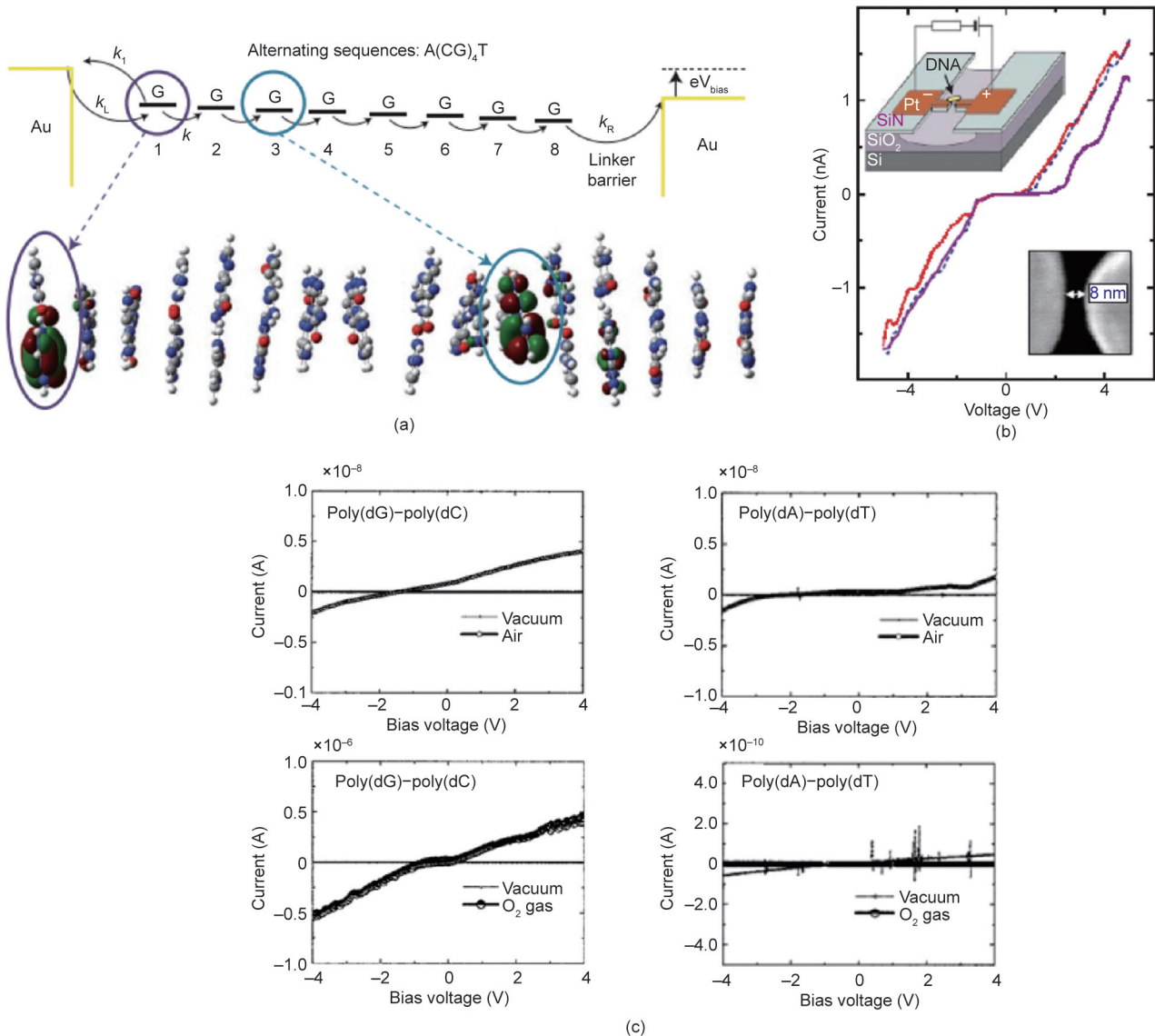


图6. 电荷载流子沿DNA跳跃。(a) 在金电极之间配合的DNA中遵循G碱基的空穴跳跃；(b) 电极间捕获的双链聚(G)-聚(C)DNA分子的电学性能；(c) 空气和氧气条件下聚(dG)-聚(dC)和聚(dA)-聚(dT)DNA薄膜的电流-电压曲线。(a) 经Springer Nature许可，转载自参考文献[96]，©2015；(b) 经Springer Nature许可，转载自参考文献[97]，©2000；(c) 经AIP Publishing许可，转载自参考文献[98]，©2002。 k_L 、 k_1 、 k_R 和 k 分别是左电极到DNA的第一个G、从第一个G回到左电极、从DNA的最后一个G到右电极，以及相邻跳跃位点之间的空穴转移速率常数。 eV_{bias} ：电子偏压。

Wang等[128]对天然类胡萝卜素(包括番茄红素、 β -胡萝卜素和岩藻黄素)的研究表明，当它们与电子受体(6,6)-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PCBM)集成时，在有机光伏电池中具有电子供体的性质[图9(a)]。与非晶膜，如岩藻黄素和 β -胡萝卜素相比，可通过旋涂工艺制备番茄红素膜，从而产生高性能的有机光伏电池。研究人员通过电学特性和外部量子效率图得到了以下性能排序：番茄红素、 β -胡萝卜素和岩藻黄素。尽管生物系统通过新陈代谢能够不断再生分子，但仍然存在一个操作问题，即在有氧的环境下的快速氧化的问题[129]。

大多数有机染料和颜料具有分子内和分子间氢键，

这与颜色性质的稳定性有关。例如，在溶解的溶液中变成无色的有机染料和颜料含有羰基或胺的稠环结构[130-132]。氢键能够引起聚集和结晶，导致光的吸收波长发生红移。因此，本质上稳定的小分子可聚集成晶体，由于晶格能量高，其表现出较高的紫外-可见光吸收特性和稳定性。在这些分子中，最著名的天然染料是来源于植物和动物的靛蓝衍生物[图9(b)] [133]。因为靛蓝的晶格能很高，其中性状态下不溶，因此必须采用化学还原过程才能获得水溶性靛白形式。在瓮染工艺中，靛白渗透到正被染制的纤维中，氧气氧化靛白，并将其还原到空气中，使织物永久着色。这是一种基于分子可

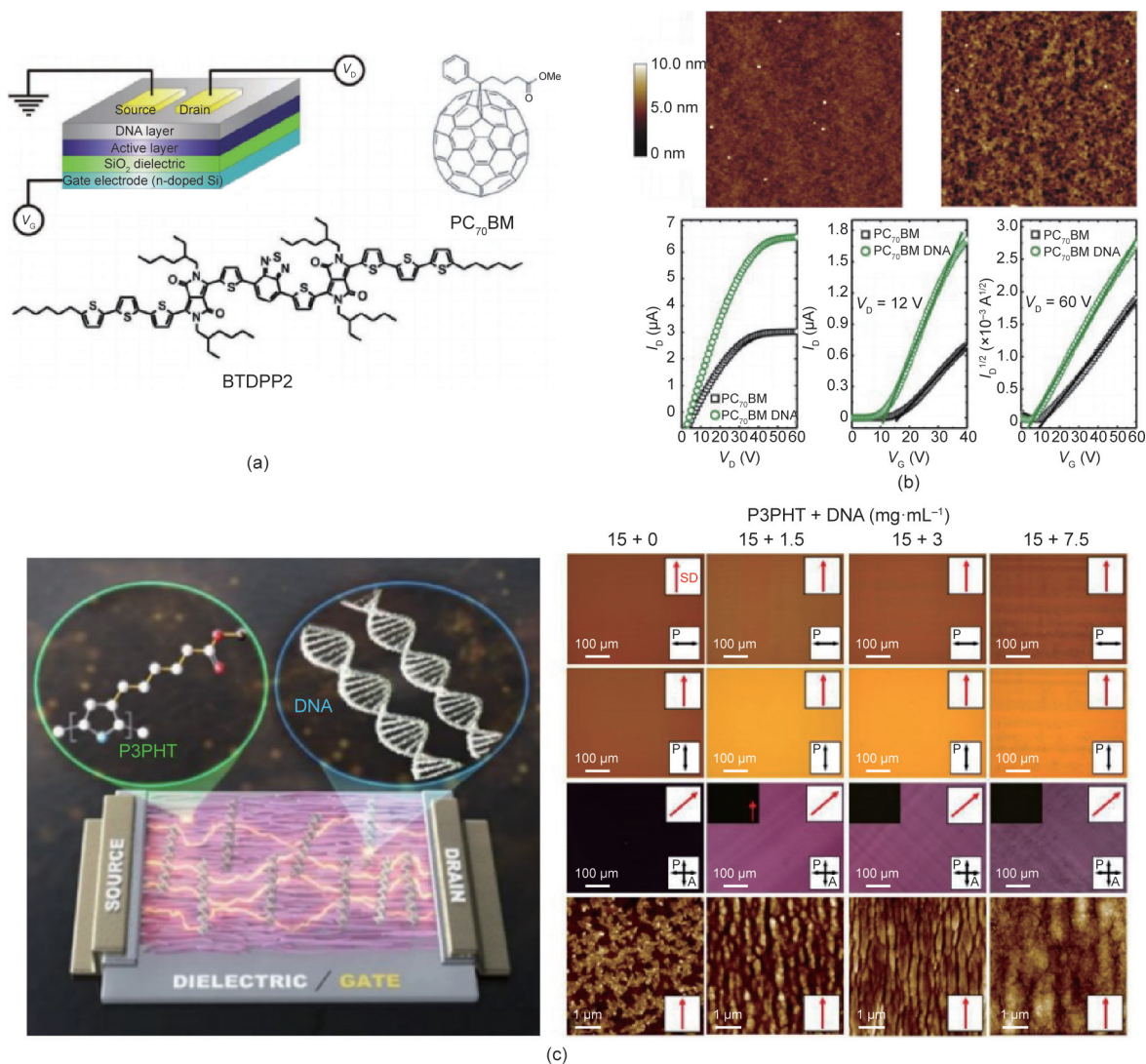


图7. 有机半导体和电极之间DNA的夹层特性。(a) 基于通过DNA进行电荷注入的n型和双极有机薄膜晶体管构型示意图；(b) 与DNA夹层有关的有机场效应晶体管的形貌测量和电学特性；(c) DNA具有多种多样的特性，可作为有机薄膜晶体管半导体聚合物和夹层的模板。PC₇₀BM: (6,6)-苯基-C₇₀-丁酸甲酯；BTDDPP2: 4,7-双{2-[2,5-双(2-乙基己基)-3-(5-己基-2,2':5',2''-三噻吩-5''-基)-吡咯[3,4-c]吡咯-1,4-二酮-6-基]-噻吩-5-基}-2,1,3-苯并噻二唑；P3PHT: 聚[3-(7-己酸钾)-噻吩-2,5-二基]；SD: 剪切方向；P: 偏光镜；A: 分析仪；V_D: 漏极电压；V_G: 栅极电压；I_D: 漏极电流。(a)、(b) 经Wiley-VCH许可，转载自参考文献[101]，©2012；(c) 经American Chemical Society许可，转载自参考文献[116]，©2020。

逆的氧化还原反应的无毒工艺，广泛用于每年20 000 t蓝色牛仔布的工业染色。

尽管涂覆薄膜的离子含量不理想，但由于升华技术可用于精洗靛蓝，因此可在低于300 °C的温度下，通过真空升华制造用于有机电子领域的靛蓝薄膜。Irimia-Vladu等[134]研究了具有高电子和空穴迁移率（约为 $0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ）的双极半导体特性，稳定性极好。

骨螺紫（6,6'-二溴靛蓝）是一种天然色素，来源于海螺（图10），具备双极半导体特性，并具有在近红外波长区域应用于异质结二极管的潜力[135,136]。溴原子之间的范德瓦耳斯力增强了它们的分子连接，平衡电荷载流子迁移率约为 $0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [图10 (a)] [137]。由

于其分子间的氢键可定向为氢键链，因此分子堆叠方向垂直于氢键方向。研究表明，晶体生长的方向对空穴和电子传输有很大的影响[138,139]。一些经化学改性的靛蓝衍生物也已应用于有机电子领域[140,141]；这些衍生物具有不同的分子堆积结构和结晶结构，这与基板和沉积条件有关。氢键基团增加了骨螺紫的稳定性和分子间的连接，为工业有机领域提供所需的颜色[142]。一些经过毒性和环境影响测试的颜料可广泛用于日常物品，包括油漆、油墨、各种化妆品和纹身[143]。合成氢键染料的一个例子是喹吡啶酮（quinacridone）[144]，其已经被用作有机光伏电池和有机薄膜晶体管中的活性层，且空穴迁移率为 $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，电子迁移率约低一个数

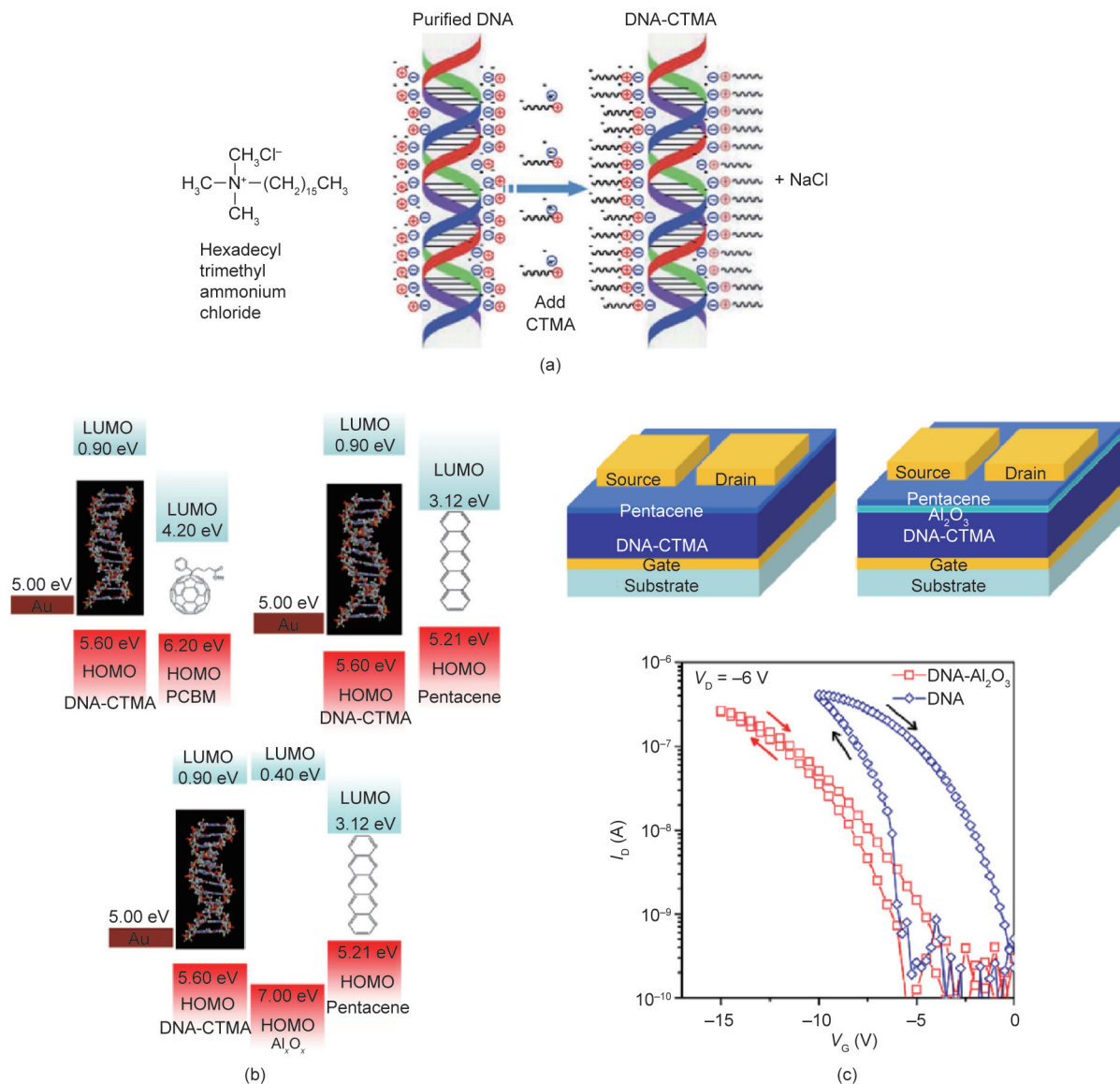


图8. 有机薄膜晶体管的DNA-CTMA复合体。(a) CTMA的化学构型: 十六烷基三甲基氯化铵, 并举例说明表面活性剂如何与DNA相互作用; (b) 与金电极、戊烯和具有 Al_2O_3 的(6,6)-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PCBM)相比, DNA-CTMA的能级; (c) DNA-CTMA有机薄膜晶体管及其转移和输出曲线示意图。(a)、(b)经Royal Society of Chemistry许可, 转载自参考文献[119], ©2014; (c)经Elsevier许可, 转载自参考文献[124], ©2007。

量级[145]。此外, 喹吡啶酮在外部环境作用下, 在无封装层的情况下具有稳定的器件性能。表吡啶酮(epindolidione)是靛蓝的另一种基于氢键的结构异构体。与喹吡啶酮不同, 研究人员可在高温和真空条件下通过固相重排来制备喹吡啶酮[146]。此外, 表吡啶酮具有和靛蓝相同的双极性电学性能, 并且具有约 $0.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的较高空穴迁移率[147]。喹吡啶酮和表吡啶酮在液相和固相状态下具有发光性, 但是靛蓝不具备发光性, 因为它在光中会产生快速质子转移, 导致激发态下有效非辐射失活[图10(b)[148]]。表吡啶酮和喹吡啶酮在固态时可表现出许多激发态原子的发光行为, 这是由分子间氢键相互作用和相邻分子间激发态的离域效应所引起的

[148]。表2 [33,51,56,58,60]总结了之前研究中靛蓝衍生物相关示例的有机场效应晶体管电学特性。

2.4. 导体

研究人员已对在医疗器械中具有生物相容性和生物材料的导电材料(包括离子导体)进行了研究。首个应用此类材料的有机电子器件为由真黑色素制造的器件[149]。真黑色素是一种来源于动物(包括人类)的棕色和黑色的色素材料, 其导电性与水合作用有关。根据最早的关于黑色素导电性的报道, 研究人员在三明治型的二极管中采用了真黑色素[150,151]。最近, 有人提出, 可利用生物组织的生物吸收性来制造用于生物医学的薄

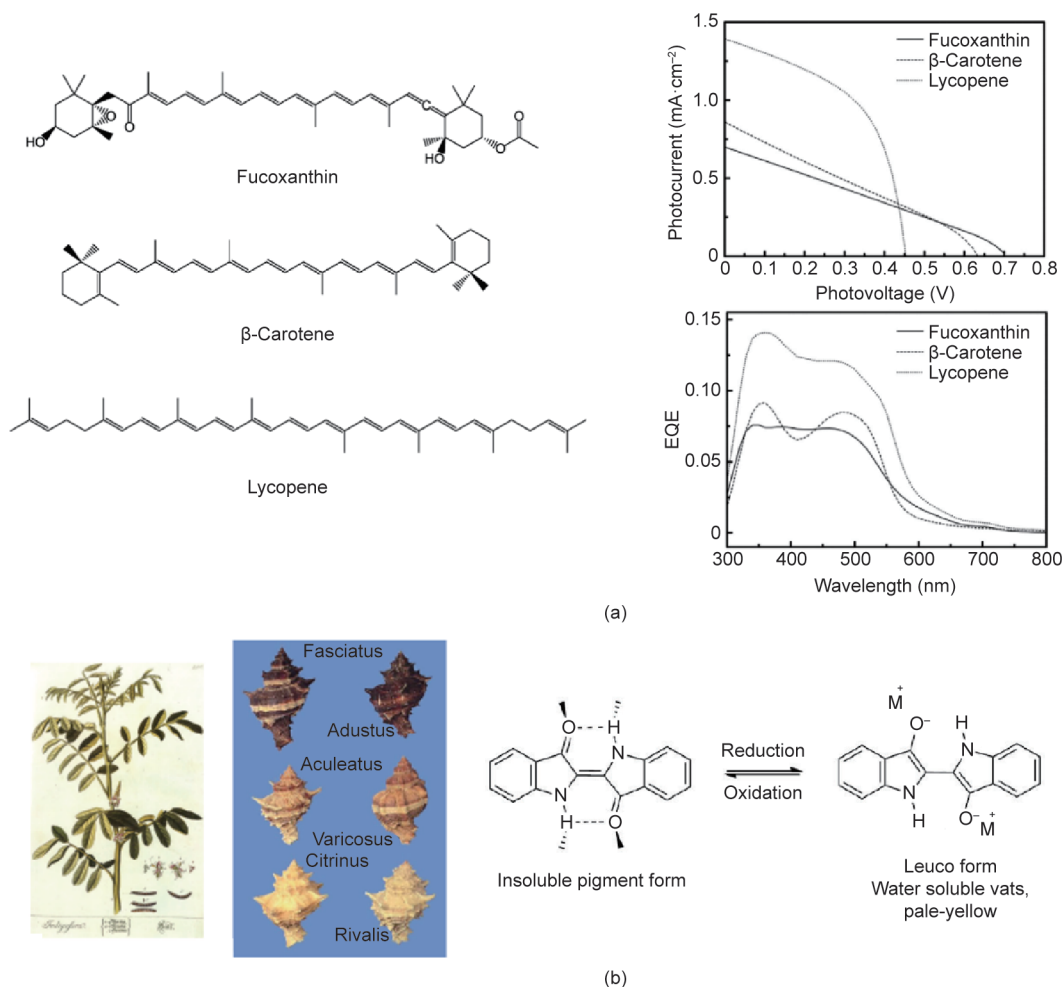


图9. 生物半导体示例。(a) 类胡萝卜素衍生物的分子结构和胭脂素的输出曲线；(b) 靛蓝的典型来源——木蓝的图像，以及不同种类的蜗牛，其分别归属于Thaisidae科和骨螺科，为骨螺紫染料的来源，并通过瓮染化学工艺制成。EQE：外部量子效率。(a) 经American Chemical Society许可，转载自参考文献[128]，©2013；(b) 经Wiley-VCH许可，转载自参考文献[133]，©2013。

膜导体[152]。在真黑色素的电荷传输中，质子传导率比非晶半导体模型更合适[图11(a)] [153]。在一定电压和不同的电压扫描速度下，如 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $9 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $12 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，真黑色素在金/真黑色素/铜锡氧化物/玻璃结构中均表现出迟滞特性[图11(a-I)]。迟滞现象在真空环境中表现为黑暗和光线照射，扫描速率为 $9 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ [图11(a-II)]。即使在白光照明下，迟滞也可以忽略不计。研究人员发现在各种共轭聚合物系统中均出现了类似的迟滞特性[154]。

在燃料电池应用领域，研究人员已对质子导体进行广泛研究，并且最近已认识到它们在生物相容性电子领域的巨大潜力。首先，天然衍生的质子导体可用于可持续器件；其次，许多生物学通路包含质子，因此质子-电子界面在生物医学器械方面的应用引起了研究人员的广泛关注。由于许多导电聚合物既能传输离子又能传输电子，因此它们特别适用于生物电子界面，这是传统的

金属导体无法做到的。在最近的一项研究[155]中，在电子-质子界面的实际演示中，研究人员通过栅极的电场效应对具有多糖的导电晶体管进行了调谐。该器件的外形如图11(b) [155]所示。该器件利用脱乙酰的作用，从甲壳质（包括外骨骼）中提取壳聚糖聚合物（壳聚糖通常从虾中提取壳聚糖）生物源导体的实际应用范围仍然有限，但合成导电聚合物的应用相对较多。例如，聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩在生物医学应用中表现出优异的生物相容性[156–160]。

研究人员已在各种传感器应用中使用掺杂聚阴离子聚(苯乙烯磺酸盐)的聚(3,4-乙烯二氧噻吩)系统(PEDOT:PSS)，并进行了体内证明。一份关于PEDOT:PSS薄膜中细胞增殖的报告表明其没有毒性。PEDOT:PSS也可用作生物脑皮层成像记术的聚合物电极，其与标准测值相比表现出更优异的信噪比[161]。界面导电PEDOT纳米管也成功用于神经记录[162]。PEDOT

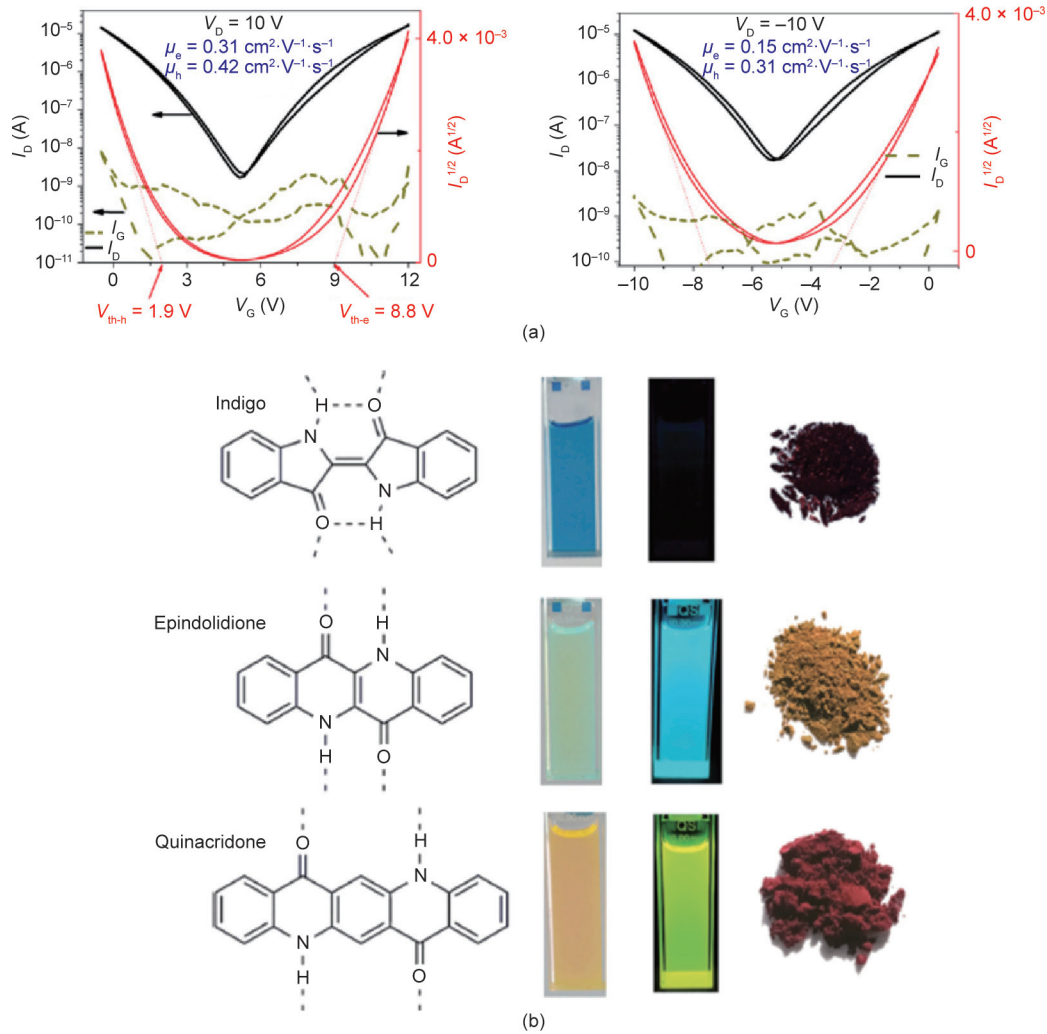


图10. 基于骨螺紫的有机薄膜晶体管器件和靛蓝衍生物的发光特性。(a) 骨螺紫的双极性半导体性质和转移曲线；(b) 根据靛蓝衍生物的分子结构变化的粉末和溶液状态下的发光量子产率。 μ_e : 电子迁移率； μ_h : 空穴迁移率； V_{th-e} : 电子的阈值电压； V_{th-h} : 空穴的阈值电压。(a) 经Elsevier许可，转载自参考文献[137]，©2012；(b) 经Wiley-VCH许可，转载自参考文献[144]，©2015。

表2 靛蓝及其衍生物的电学特性

Name	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	μ_e ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	μ_h ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	References
Indigo	-5.5	-3.8	1.7	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	[51]
Tyrian purple	-5.8	-4.0	1.8	0.4	0.4	[56,58]
Cibalackrot	-5.6	-3.5	2.1	9.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	[33]
Thioindigo	—	—	1.9	1.0×10^{-4}	6.0×10^{-4}	[51]
Epindolidion	-5.6	-2.9	2.7	—	1.5	[60]

E_g : bandgap energy.

也可以在活体脑部产生电聚合，达到治疗效果[图11(c)] [163,164]。通过直接在脑组织中聚合PEDOT，可以形成控制组织的导电网络，并使电极和神经细胞的血浆膜之间能够进行独特的接触。PEDOT网络表面积大，有助于离子传导组织和电子传导器件之间的信号传输，并可将电荷传输到组织外部。

此外，研究人员已将PEDOT用于高效阴离子导体，将PSS作为阳离子（包括 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 K^+ ）的导电电路[165,166]，甚至将PEDOT用于神经递质乙酰胆碱[167,168]。此外，研究人员在水微乳液的基础上实现了PEDOT薄膜的电聚合[图11(c)]，提供不同的功能化，如乙撑二氧噻吩(EDOT)-OH、 C_2 -EDOT-COOH、 C_4 -

EDOT-COOH、C₂-EDOT-NHS和EDOT-N₃，产生可调生物界面。不同的表面模板具有不同的表面构型，细胞毒性小，植入过程中的炎症反应低，可应用于生物传感和生物工程应用。图11 (d) [167]为基于PEDOT衍生乙酰胆碱的电压泵演示图。PEDOT:PSS制剂可用作离子电子界面材料，将离子电流转换成电子电流[156,169]。研究人员已证明带有正电荷的生物分子约有150 Da的侧向运输可行性。10 μm通道的预制电路可实现精确的物料输送，如浓度值可精确到毫摩尔尺度。有机电子离子泵装置证明了电子特性（如电流和电压）与输送速率之间的关系。此外，研究人员已证实许多其他导电聚合物，包括聚苯胺和聚吡咯，是无毒的[170]。这两种聚合物都具有生物相容性，不会在免疫系统中引发反应，同时在生物系统中能够保持良好的力学性能，如柔韧性。尽管这些常见的导电聚合物是无害且高度生物相容的，但仍需进一步研究其在活性生物系统中的生物降解情况。

3. 结论和观点

本文综述了生态友好材料在光电子学领域中的应用，并讨论了它们作为传统无机材料或化石燃料替代品的电子性能，我们认为这一应用很有前景且可行性高。取自大自然的材料可用作电子器件中的无源或有源元件，如基板、模板、绝缘体、半导体和导体。然而，直接应用此类材料作为可持续电子器件的有源元件仍然存在问题，这限制了其与光电器件的有效集成。第一是溶解度的问题，因为环保材料只会溶解在水基溶剂中，而水基溶剂对器件制造是有害的；第二是热稳定性的问题，因为天然材料包含大量羟基，在器件制造所需的高温下会受到损害，从而降低器件元件和器件性能的稳定性的；第三个问题是需要调节与普通无机或化石燃料材料相结合的可持续材料的降解率，因为某些材料易受到器件保存问题的影响。尽管存在上述问题，但可持续材料

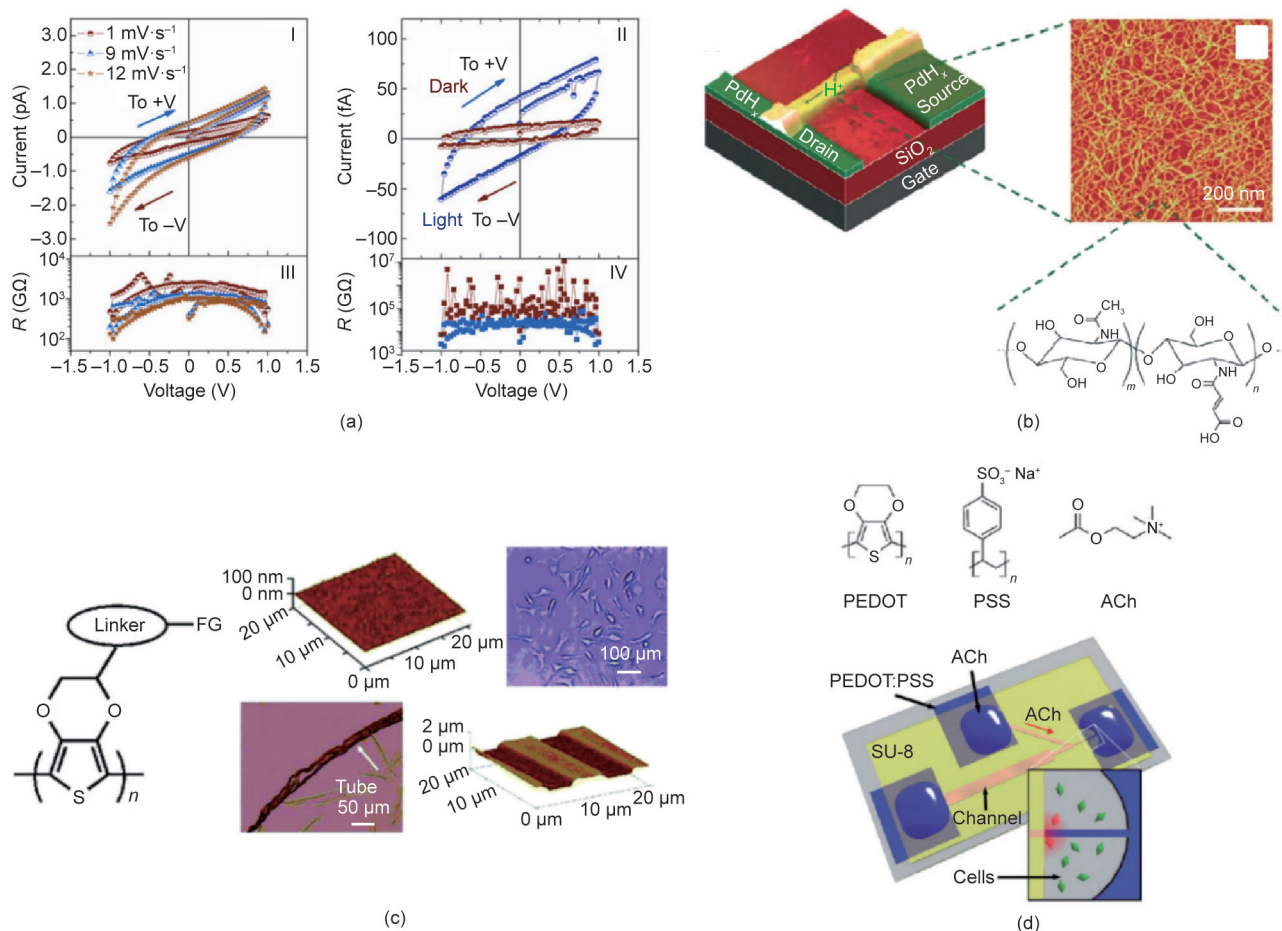


图11. 可持续导体应用。(a) 在不同的电压扫描速率和曝光条件下进行的金/真黑色素/铜锡氧化物/玻璃构型的迟滞试验；(b) 利用壳聚糖调节质子的生物质子晶体管；(c) 在电极基板上的活体细胞中聚合PEDOT的治疗效果；(d) 一种基于PEDOT的有机电子离子泵，其采用微制造技术进行物质输送。R: 电阻；FG: 官能团；ACh: 乙酰胆碱。(a) 经Elsevier许可，转载自参考文献[153]，©2010；(b) 经Springer Nature许可，转载自参考文献[155]，©2011；(c) 经American Chemical Society许可，转载自参考文献[164]，©2008；(d) 经Wiley-VCH许可，转载自参考文献[167]，©2009。

因可提供大量的选择机会和环保特性而持续吸引着全球的关注。此外，通过物理和化学改性以及复合技术，可以提高这些材料的电学性能和稳定性。从验证适用于器件构型的生物源材料和通过优化提高性能的过程，到对器件进行商业化原型制造，仍需进一步的研究。将天然材料应用到电子器件是一项以推进下一代可持续器件研发为目的的多学科融合的研究，这些学科包括化学工程、材料科学、生物技术和电子工程学等学科。

Acknowledgements

This work was supported by a grant from the National Research Foundation (NRF) funded by the Korean Government (MSIT, 2017R1E1A1A01072798, and 2019K1A3A1A14065772).

Compliance with ethics guidelines

Moon Jong Han and Dong Ki Yoon declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- Bettinger CJ, Bao Z. Biomaterials-based organic electronic devices. *Polym Int* 2010;59(5):563–7.
- Kim DH, Lu N, Ma R, Kim YS, Kim RH, Wang S, et al. Epidermal electronics. *Science* 2011;333(6044):838–43.
- Kim YJ, Chun SE, Whitacre J, Bettinger CJ. Self-deployable current sources fabricated from edible materials. *J Mater Chem B Mater Biol Med* 2013;1(31):3781–8.
- Norton JJS, Lee DS, Lee JW, Lee W, Kwon O, Won P, et al. Soft, curved electrode systems capable of integration on the auricle as a persistent brain–computer interface. *Proc Natl Acad Sci USA* 2015;112(13):3920–5.
- Tao H, Hwang SW, Marelli B, An B, Moreau JE, Yang M, et al. Silk-based resorbable electronic devices for remotely controlled therapy and *in vivo* infection abatement. *Proc Natl Acad Sci USA* 2014;111(49):17385–9.
- Balde K, Wang F, Huisman J, Kuehr R. The global e-waste monitor 2014: quantities, flows and resources. Bonn: United Nations University; 2015.
- Jambeck JR, Geyer R, Wilcox C, Siegler TR, Perryman M, Andrady A, et al. Marine pollution. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 2015;347(6223):768–71.
- Shah AA, Hasan F, Hameed A, Ahmed S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnol Adv* 2008;26(3):246–65.
- Singh B, Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym Degrad Stabil* 2008;93(3):561–84.
- Kang SK, Murphy RKJ, Hwang SW, Lee SM, Harburg DV, Krueger NA, et al. Bioresorbable silicon electronic sensors for the brain. *Nature* 2016;530(7588):71–6.
- Li J, He Y, Inoue Y. Study on thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(ϵ -caprolactone) and lignin. *Polym J* 2001;33(4):336–43.
- Hosoda N, Tsujimoto T, Uyama H. Plant oil-based green composite using porous poly(3-hydroxybutyrate). *Polym J* 2014;46(5):301–6.
- Nigam PS, Singh A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Prog Energy Combust Sci* 2011;37(1):52–68.
- Eichhorn SJ, Gandini A. Materials from renewable resources. *MRS Bull* 2010;35(3):187–93.
- Nakai Y, Yoshikawa M. Cellulose as a membrane material for optical resolution. *Polym J* 2015;47(4):334–9.
- Sunilkumar M, Gafoor AA, Anas A, Haseena AP, Sujith A. Dielectric properties: a gateway to antibacterial assay—a case study of low-density polyethylene/chitosan composite films. *Polym J* 2014;46(7):422–9.
- Huang X, Zhang S, Zhang Y, Zhang H, Yang X. Sulfonated polyimide/chitosan composite membranes for a vanadium redox flow battery: influence of the sulfonation degree of the sulfonated polyimide. *Polym J* 2016;48(8):905–18.
- Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications. *Prog Polym Sci* 2006;31(7):603–32.
- Xu C, Arancon RAD, Labidi J, Luque R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. *Chem Soc Rev* 2014;43(22):7485–500.
- Besson M, Gallezot P, Pinel C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts. *Chem Rev* 2014;114(3):1827–70.
- Pérez S, Bertoft E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: a comprehensive review. *Starke* 2010;62(8):389–420.
- Damager I, Engelsen SB, Blennow A, Møller BL, Motawia MS. First principles insight into the α -glucan structures of starch: their synthesis, conformation, and hydration. *Chem Rev* 2010;110(4):2049–80.
- Lligadas G, Ronda JC, Galià M, Cádiz V. Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Mater Today* 2013;16(9):337–43.
- Chen GQ. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chem Soc Rev* 2009;38(8):2434–46.
- Irimia-Vladu M. “Green” electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chem Soc Rev* 2014;43(2):588–610.
- Tobjörk D, Österbacka R. Paper electronics. *Adv Mater* 2011;23(17):1935–61.
- Eder F, Klauk H, Halik M, Zschieschang U, Schmid G, Dehm C. Organic electronics on paper. *Appl Phys Lett* 2004;84(14):2673–5.
- Bollström R, Määttänen A, Tobjörk D, Ihalainen P, Kaihoviirta N, Österbacka R, et al. A multilayer coated fiber-based substrate suitable for printed functionality. *Org Electron* 2009;10(5):1020–3.
- Zschieschang U, Yamamoto T, Takimiya K, Kuwabara H, Ikeda M, Sekitani T, et al. Organic electronics on banknotes. *Adv Mater* 2011;23(5):654–8.
- Yun TY, Eom S, Lim S. Based capacitive touchpad using home inkjet printer. *J Disp Technol* 2016;12(11):1411–6.
- Shao F, Feng P, Wan C, Wan X, Yang Y, Shi Y, et al. Multifunctional logic demonstrated in a flexible multigate oxide-based electric-double-layer transistor on paper substrate. *Adv Electron Mater* 2017;3(3):1600509.
- Ha D, Zhitenev NB, Fang Z. Paper in electronic and optoelectronic devices. *Adv Electron Mater* 2018;4(5):1700593.
- Casula G, Lai S, Matino L, Santoro F, Bonfiglio A, Cosseddu P. Printed, low-voltage, all-organic transistors and complementary circuits on paper substrate. *Adv Electron Mater* 2020;6(5):1901027.
- Martins R, Nathan A, Barros R, Pereira L, Barquinha P, Correia N, et al. Complementary metal oxide semiconductor technology with and on paper. *Adv Mater* 2011;23(39):4491–6.
- Kim DY, Steckl AJ. Electrowetting on paper for electronic paper display. *ACS Appl Mater Interfaces* 2010;2(11):3318–23.
- Siegel AC, Phillips ST, Wiley BJ, Whitesides GM. Thin, lightweight, foldable thermochromic displays on paper. *Lab Chip* 2009;9(19):2775–81.
- Hübler A, Trnovec B, Zillger T, Ali M, Wetzold N, Mingeback M, et al. Printed paper photovoltaic cells. *Adv Energy Mater* 2011;1(6):1018–22.
- Barr MC, Rowehl JA, Lunt RR, Xu J, Wang A, Boyce CM, et al. Direct monolithic integration of organic photovoltaic circuits on unmodified paper. *Adv Mater* 2011;23(31):3499–505.
- Marsh RE, Corey RB, Pauling L. An investigation of the structure of silk fibroin. *Biochim Biophys Acta* 1955;16(1):1–34.
- Hota MK, Bera MK, Kundu B, Kundu SC, Maiti CK. A natural silk fibroin protein-based transparent bio-memristor. *Adv Funct Mater* 2012;22(21):4493–9.
- Wang CH, Hsieh CY, Hwang JC. Flexible organic thin-film transistors with silk fibroin as the gate dielectric. *Adv Mater* 2011;23(14):1630–4.
- Capelli R, Amsden JJ, Generali G, Toffanin S, Benfenati V, Muccini M, et al. Integration of silk protein in organic and light-emitting transistors. *Org Electron* 2011;12(7):1146–51.
- Chang TH, Liao CP, Tsai JC, Lee CY, Hwang JC, Tso IM, et al. Natural polyelectrolyte: major ampullate spider silk for electrolyte organic field-effect transistors. *Org Electron* 2014;15(4):954–60.
- Kim DH, Viventi J, Amsden JJ, Xiao J, Vigeland L, Kim YS, et al. Dissolvable films of silk fibroin for ultrathin conformal bio-integrated electronics. *Nat Mater* 2010;9(6):511–7.
- Hwang SW, Tao H, Kim DH, Cheng H, Song JK, Rill E, et al. A physically transient form of silicon electronics. *Science* 2012;337(6102):1640–4.
- Diddens I, Murphy B, Krisch M, Müller M. Anisotropic elastic properties of cellulose measured using inelastic X-ray scattering. *Macromolecules* 2008;41(24):9755–9.
- Matsuo M, Sawatari C, Iwai Y, Ozaki F. Effect of orientation distribution and crystallinity on the measurement by X-ray diffraction of the crystal lattice moduli of cellulose I and II. *Macromolecules* 1990;23(13):3266–75.
- Sakurada I, Ito T, Nakamae K. Elastic moduli of polymer crystals for the chain axial direction. *Makromol Chem* 1964;75(1):1–10.
- Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew Chem Int Ed Engl* 2005;44(22):3358–93.
- Oldenbourg R, Wen X, Meyer RB, Caspar DLD. Orientational distribution

- function in nematic tobacco-mosaic-virus liquid crystals measured by X-ray diffraction. *Phys Rev Lett* 1988;61(16):1851–4.
- [51] Buining PA, Lekkerkerker HNW. Isotropic-nematic phase separation of a dispersion of organophilic boehmite rods. *J Phys Chem* 1993;97(44):11510–6.
- [52] Risteen BE, Blake A, McBride MA, Rosu C, Park JO, Srinivasarao M, et al. Enhanced alignment of water-soluble polythiophene using cellulose nanocrystals as a liquid crystal template. *Biomacromolecules* 2017;18(5):1556–62.
- [53] Liu Q, Campbell MG, Evans JS, Smalyukh II. Orientationally ordered colloidal co-dispersions of gold nanorods and cellulose nanocrystals. *Adv Mater* 2014;26(42):7178–84.
- [54] Petritz A, Wolfberger A, Fian A, Griesser T, Irimia-Vladu M, Stadlober B. Cellulose-derivative-based gate dielectric for high-performance organic complementary inverters. *Adv Mater* 2015;27(46):7645–56.
- [55] Thiemann S, Sachnov SJ, Pettersson F, Bollström R, Österbacka R, Wasserscheid P, et al. Cellulose-based ionogels for paper electronics. *Adv Funct Mater* 2014;24(5):625–34.
- [56] Chiu YC, Sun HS, Lee WY, Halila S, Borsali R, Chen WC. Oligosaccharide carbohydrate dielectrics toward high-performance non-volatile transistor memory devices. *Adv Mater* 2015;27(40):6257–64.
- [57] Chiu YC, Otsuka I, Halila S, Borsali R, Chen WC. High-performance nonvolatile transistor memories of pentacene using the green electrets of sugar-based block copolymers and their supramolecules. *Adv Funct Mater* 2014;24(27):4240–9.
- [58] Hagenmaier RD, Shaw PE. Permeability of shellac coatings to gases and water vapor. *J Agric Food Chem* 1991;39(5):825–9.
- [59] Goswami DN. Dielectric behavior of the constituents of the natural resin shellac. *J Appl Polym Sci* 1979;24(9):1977–84.
- [60] Irimia-Vladu M, Glowacki ED, Schwabegger G, Leonat L, Akpinar HZ, Sitter H, et al. Natural resin shellac as a substrate and a dielectric layer for organic field-effect transistors. *Green Chem* 2013;15(6):1473–6.
- [61] Mao LK, Hwang JC, Tsai JC. Operation voltage reduction and gain enhancement in organic CMOS inverters with the TTC/gelatin bilayer dielectric. *Org Electron* 2015;16:221–6.
- [62] Acar H, Çınar S, Thunga M, Kessler MR, Hashemi N, Montazami R. Study of physically transient insulating materials as a potential platform for transient electronics and bioelectronics. *Adv Funct Mater* 2014;24(26):4135–43.
- [63] Paradossi G, Cavalieri F, Chiessi E, Spagnoli C, Cowman MK. Poly(vinyl alcohol) as versatile biomaterial for potential biomedical applications. *J Mater Sci Mater Med* 2003;14:687–91.
- [64] Chang JW, Wang CG, Huang YH, Tsai TD, Guo TF, Wen TC. Chicken albumen dielectrics in organic field-effect transistors. *Adv Mater* 2011;23(35):4077–81.
- [65] Lu Y, Fujii M. Dielectric analysis of hen egg white with denaturation and in cool storage. *Int J Food Sci Technol* 1998;33(4):393–9.
- [66] Surjusha A, Vasani R, Saple DG. Aloe vera: a short review. *Indian J Dermatol* 2008;53(4):163–6.
- [67] Khor LQ, Cheong KY. Aloe vera gel as natural organic dielectric in electronic application. *J Mater Sci Mater Electron* 2013;24(7):2646–52.
- [68] Lim ZX, Sreenivasan S, Wong YH, Zhao F, Cheong KY. Filamentary conduction in Aloe vera film for memory application. *Procedia Eng* 2017;184:655–62.
- [69] Khor LQ, Cheong KY. N-type organic field-effect transistor based on fullerene with natural Aloe vera/SiO₂ nanoparticles as gate dielectric. *ECS J Solid State Sci Technol* 2013;2(11):440–4.
- [70] Alberts B. *Molecular biology of the cell*. 5th ed. New York: Garland Science; 2008.
- [71] Hinze D, Hatnik U, Sturm M. An object oriented simulation of real occurring biological processes for DNA computing and its experimental verification. In: Jonoska N, Seeman NC, editors. *DNA computing*. New York: Springer; 2002. p. 1–13.
- [72] Church GM, Gao Y, Kosuri S. Next-generation digital information storage in DNA. *Science* 2012;337(6102):1628.
- [73] Braich RS, Chelyapov N, Johnson C, Rothmund PWK, Adleman L. Solution of a 20-variable 3-SAT problem on a DNA computer. *Science* 2002;296(5567):499–502.
- [74] Reif JH. Successes and challenges. *Science* 2002;296(5567):478–9.
- [75] Jones MR, Seeman NC, Mirkin CA. Programmable materials and the nature of the DNA bond. *Science* 2015;347(6224):1260901.
- [76] Park SM, Park G, Cha YJ, Yoon DK. Generation of 2D DNA microstructures via topographic control and shearing. *Small* 2020;16(34):e2002449.
- [77] Cha YJ, Park SM, You R, Kim H, Yoon DK. Microstructure arrays of DNA using topographic control. *Nat Commun* 2019;10(1):2512.
- [78] Cha YJ, Gim MJ, Oh K, Yoon DK. Twisted-nematic-mode liquid crystal display with a DNA alignment layer. *J Inf Disp* 2015;16(3):129–35.
- [79] Gomez EF, Venkatraman V, Grote JG, Steckl AJ. Exploring the potential of nucleic acid bases in organic light emitting diodes. *Adv Mater* 2015;27(46):7552–62.
- [80] Steckl AJ. DNA—a new material for photonics? *Nat Photonics* 2007;1(1):3–5.
- [81] Hagen JA, Li W, Steckl AJ, Grote JG. Enhanced emission efficiency in organic light-emitting diodes using deoxyribonucleic acid complex as an electron blocking layer. *Appl Phys Lett* 2006;88(17):171109.
- [82] Lee W, Chen Q, Fan X, Yoon DK. Digital DNA detection based on a compact optofluidic laser with ultra-low sample consumption. *Lab Chip* 2016;16(24):4770–6.
- [83] Steckl AJ, Spaeth H, You H, Gomez E, Grote J. DNA as an optical material. *Opt Photonics News* 2011;22(7):34–9.
- [84] Gomez EF, Venkatraman V, Grote JG, Steckl AJ. DNA bases thymine and adenine in bio-organic light emitting diodes. *Sci Rep* 2014;4(1):7105.
- [85] Malliaras G, Abidian MR. Organic bioelectronic materials and devices. *Adv Mater* 2015;27(46):7492.
- [86] Faber C, Attacalite C, Olevano V, Runge E, Blase X. First-principles GW calculations for DNA and RNA nucleobases. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2011;83(11):115123.
- [87] Lee J, Park JH, Lee YT, Jeon PJ, Lee HS, Nam SH, et al. DNA-base guanine as hydrogen getter and charge-trapping layer embedded in oxide dielectrics for inorganic and organic field-effect transistors. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6(7):4965–73.
- [88] Bravaya KB, Kostko O, Dolgikh S, Landau A, Ahmed M, Krylov AI. Electronic structure and spectroscopy of nucleic acid bases: ionization energies, ionization-induced structural changes, and photoelectron spectra. *J Phys Chem A* 2010;114(46):12305–17.
- [89] Pong W, Inouye CS. Vacuum ultraviolet photoemission studies of nucleic acid bases. *J Appl Phys* 1976;47(8):3444–6.
- [90] Urano S, Yang X, LeBreton PR. UV photoelectron and quantum mechanical characterization of DNA and RNA bases: valence electronic structures of adenine, 1,9-dimethyl-guanine, 1-methylcytosine, thymine and uracil. *J Mol Struct* 1989;214:315–28.
- [91] Magulick J, Beerbom MM, Schlaf R. Comparison of ribonucleic acid homopolymer ionization energies and charge injection barriers. *J Phys Chem B* 2006;110(32):15973–81.
- [92] Bixon M, Giese B, Wessely S, Langenbacher T, Michel-Beyerle ME, Jortner J. Long-range charge hopping in DNA. *Proc Natl Acad Sci USA* 1999;96(21):11713–6.
- [93] Henderson PT, Jones D, Hampikian G, Kan Y, Schuster GB. Long-distance charge transport in duplex DNA: the phonon-assisted polaron-like hopping mechanism. *Proc Natl Acad Sci USA* 1999;96(15):8353–8.
- [94] Kawai K, Kodera H, Osakada Y, Majima T. Sequence-independent and rapid long-range charge transfer through DNA. *Nat Chem* 2009;1(2):156–9.
- [95] Meggers E, Michel-Beyerle ME, Giese B. Sequence dependent long range hole transport in DNA. *J Am Chem Soc* 1998;120(49):12950–5.
- [96] Xiang L, Palma JL, Bruot C, Mujica V, Ratner MA, Tao N. Intermediate tunnelling-hopping regime in DNA charge transport. *Nat Chem* 2015;7(3):221–6.
- [97] Porath D, Bezryadin A, de Vries S, Dekker C. Direct measurement of electrical transport through DNA molecules. *Nature* 2000;403(6770):635–8.
- [98] Lee HY, Tanaka H, Otsuka Y, Yoo KH, Lee JO, Kawai T. Control of electrical conduction in DNA using oxygen hole doping. *Appl Phys Lett* 2002;80(9):1670–2.
- [99] Saito I, Nakamura T, Nakatani K, Yoshioka Y, Yamaguchi K, Sugiyama H. Mapping of the hot spots for DNA damage by one-electron oxidation: efficacy of GG doublets and GGG triplets as a trap in long-range hole migration. *J Am Chem Soc* 1998;120(48):12686–7.
- [100] Ben-Jacob E, Hermon Z, Caspi S. DNA transistor and quantum bit element: realization of nano-biomolecular logical devices. *Phys Lett A* 1999;263(3):199–202.
- [101] Zhang Y, Zalar P, Kim C, Collins S, Bazan GC, Nguyen TQ. DNA interlayers enhance charge injection in organic field-effect transistors. *Adv Mater* 2012;24(31):4255–60.
- [102] Shi W, Yu J, Huang W, Zheng Y. Performance improvement of a pentacene organic field-effect transistor through a DNA interlayer. *J Phys D Appl Phys* 2014;47(20):205402.
- [103] Watson JD, Crick FHC. Molecular structure of nucleic acids; a structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature* 1953;171(4356):737–8.
- [104] Lydon JE. The DNA double helix—the untold story. *Liq Cryst Today* 2003;12(2):1–9.
- [105] Robinson C. Liquid-crystalline structures in polypeptide solutions. *Tetrahedron* 1961;13(1–3):219–34.
- [106] Livolant F, Levelut AM, Doucet J, Benoit JP. The highly concentrated liquidcrystalline phase of DNA is columnar hexagonal. *Nature* 1989;339(6227):724–6.
- [107] Rill RL, Strzelecka TE, Davidson MW, van Winkle DH. Ordered phases in concentrated DNA solutions. *Phys A* 1991;176(1):87–116.
- [108] Merchant K, Rill RL. DNA length and concentration dependencies of anisotropic phase transitions of DNA solutions. *Biophys J* 1997;73(6):3154–63.
- [109] Allmann BP, Shearer PM. A high-frequency secondary event during the 2004 Parkfield earthquake. *Science* 2007;318(5854):1279–83.
- [110] Brandes R, Kearns DR. Magnetic ordering of DNA liquid crystals. *Biochemistry* 1986;25(20):5890–5.
- [111] Alam TM, Drobný G. Magnetic ordering in synthetic oligonucleotides. A deuterium nuclear magnetic resonance investigation. *J Chem Phys* 1990;92(11):6840–6.
- [112] Hagerman PJ. Flexibility of DNA. *Ann Rev Biophys Biophys Chem* 1988;17:265–86.
- [113] Cha YJ, Yoon DK. Control of periodic zigzag structures of DNA by a simple shearing method. *Adv Mater* 2017;29(3):1604247.
- [114] Cha YJ, Kim DS, Yoon DK. Highly aligned plasmonic gold nanorods in a DNA

- matrix. *Adv Funct Mater* 2017;27(45):1703790.
- [115] Kesama MR, Dugasani SR, Cha YJ, Son J, Gnapareddy B, Yoo S, et al. Optoelectrical and mechanical properties of multiwall carbon nanotube-integrated DNA thin films. *Nanotechnology* 2019;30(24):245704.
- [116] Han MJ, McBride M, Risteen B, Zhang G, Khau BV, Reichmanis E, et al. Highly oriented and ordered water-soluble semiconducting polymers in a DNA matrix. *Chem Mater* 2020;32(2):688–96.
- [117] Murphy CJ, Arkin MR, Jenkins Y, Ghatlia ND, Bossmann SH, Turro NJ, et al. Long-range photoinduced electron transfer through a DNA helix. *Science* 1993;262(5136):1025–9.
- [118] Wang L, Yoshida J, Ogata N, Sasaki S, Kajiyama T. Self-assembled supramolecular films derived from marine deoxyribonucleic acid (DNA)-cationic surfactant complexes: large-scale preparation and optical and thermal properties. *Chem Mater* 2001;13(4):1273–81.
- [119] Catherall T, Huskisson D, McAdams S, Vijayaraghavan A. Self-assembly of one dimensional DNA-templated structure. *J Mater Chem C Mater Opt Electron Devices* 2014;2(34):6895–920.
- [120] Heckman EM, Hagen JA, Yaney PP, Grote JG, Hopkins FK. Processing techniques for deoxyribonucleic acid: biopolymer for photonics applications. *Appl Phys Lett* 2005;87(21):211115.
- [121] Hirata K, Oyamada T, Imai T, Sasabe H, Adachi C, Koyama T. Electroluminescence as a probe for elucidating electrical conductivity in a deoxyribonucleic acid-cetyltrimethylammonium lipid complex layer. *Appl Phys Lett* 2004;85(9):1627–9.
- [122] Stadler P, Oppelt K, Singh TB, Grote JG, Schwödiouer R, Bauer S, et al. Organic field-effect transistors and memory elements using deoxyribonucleic acid (DNA) gate dielectric. *Org Electron* 2007;8(6):648–54.
- [123] Kwon YW, Lee CH, Choi DH, Jin JI. Materials science of DNA. *J Mater Chem* 2009;19(10):1353–80.
- [124] Ouchen F, Venkat N, Joyce DM, Singh KM, Smith SR, Yaney PP, et al. Deoxyribonucleic acid-ceramic hybrid dielectrics for potential application as gate insulators in organic field effect transistors. *Appl Phys Lett* 2013;103(11):113701.
- [125] Kim YS, Jung KH, Lee UR, Kim KH, Hoang MH, Jin JI, et al. High-mobility bio-organic field effect transistors with photoreactive DNAs as gate insulators. *Appl Phys Lett* 2010;96(10):103307.
- [126] Yumusak C, Singh TB, Sariciftci NS, Grote JG. Bio-organic field effect transistors based on crosslinked deoxyribonucleic acid (DNA) gate dielectric. *Appl Phys Lett* 2009;95(26):263304.
- [127] Tang CW, Albrecht AC. Photovoltaic effects of metal-chlorophyll-a-metal sandwich cells. *J Chem Phys* 1975;62(6):2139–49.
- [128] Wang XF, Wang L, Wang Z, Wang Y, Tamai N, Hong Z, et al. Natural photosynthetic carotenoids for solution-processed organic bulk-heterojunction solar cells. *J Phys Chem C* 2013;117(2):804–11.
- [129] Ferreira ESB, Hulme AN, McNab H, Quye A. The natural constituents of historical textile dyes. *Chem Soc Rev* 2004;33(6):329–36.
- [130] Glowacki ED, Irimia-Vladu M, Bauer S, Sariciftci NS. Hydrogen-bonds in molecular solids—from biological systems to organic electronics. *J Mater Chem B Mater Biol Med* 2013;1(31):3742–53.
- [131] Aakeroy CB, Seddon KR. The hydrogen bond and crystal engineering. *Chem Soc Rev* 1993;22(6):397–407.
- [132] Desiraju GR. Reflections on the hydrogen bond in crystal engineering. *Cryst Growth Des* 2011;11(4):896–8.
- [133] Glowacki ED, Voss G, Sariciftci NS. 25th anniversary article: progress in chemistry and applications of functional indigos for organic electronics. *Adv Mater* 2013;25(47):6783–800.
- [134] Irimia-Vladu M, Glowacki ED, Troshin PA, Schwabegger G, Leonat L, Susarova DK, et al. Indigo—a natural pigment for high performance ambipolar organic field effect transistors and circuits. *Adv Mater* 2012;24(3):375–80.
- [135] Glowacki ED, Leonat L, Voss G, Bodea MA, Bozkurt Z, Ramil AM, et al. Ambipolar organic field effect transistors and inverters with the natural material Tyrian Purple. *AIP Adv* 2011;1(4):042132.
- [136] Đerek V, Glowacki ED, Sytnyk M, Heiss W, Marciaš M, Ristic M, et al. Enhanced near-infrared response of nano- and microstructured silicon/organic hybrid photodetectors. *Appl Phys Lett* 2015;107(8):083302.
- [137] Kanbur Y, Irimia-Vladu M, Glowacki ED, Voss G, Baumgartner M, Schwabegger G, et al. Vacuum-processed polyethylene as a dielectric for low operating voltage organic field effect transistors. *Org Electron* 2012;13(5):919–24.
- [138] Scherwitzl B, Resel R, Winkler A. Film growth, adsorption and desorption kinetics of indigo on SiO₂. *J Chem Phys* 2014;140(18):184705.
- [139] Truger M, Roscioni OM, Röthel C, Krieger D, Simbrunner C, Ahmed R, et al. Surface-induced phase of Tyrian Purple (6,6'-dibromindigo): thin film formation and stability. *Cryst Growth Des* 2016;16(7):3647–55.
- [140] Klimovich IV, Leshanskaya LI, Troyanov SI, Anokhin DV, Novikov DV, Piryazev AA, et al. Design of indigo derivatives as environment-friendly organic semiconductors for sustainable organic electronics. *J Mater Chem C Mater Opt Electron Devices* 2014;2(36):7621–31.
- [141] Pitayatanakul O, Higashino T, Kadoya T, Tanaka M, Kojima H, Ashizawa M, et al. High performance ambipolar organic field-effect transistors based on indigo derivatives. *J Mater Chem C Mater Opt Electron Devices* 2014;2(43):9311–7.
- [142] Klebe G, Graser E, Hädicke E, Berndt J. Crystallochromy as a solid-state effect: correlation of molecular conformation, crystal packing and colour in perylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) pigments. *Acta Crystallogr Sect B* 1989;B45(1):69–77.
- [143] Hunger K. Toxicology and toxicological testing of colorants. *Rev Prog Color Relat Top* 2005;35(1):76–89.
- [144] Glowacki ED, Irimia-Vladu M, Kaltenbrunner M, Gsiorowski J, White MS, Monkowius U, et al. Hydrogen-bonded semiconducting pigments for airstable field-effect transistors. *Adv Mater* 2013;25(11):1563–9.
- [145] Haucke G, Graness G. Thermal isomerization of indigo. *Angew Chem Int Ed Engl* 1995;34(1):67–8.
- [146] Glowacki ED, Romanazzi G, Yumusak C, Coskun H, Monkowius U, Voss G, et al. Epindolidiones-versatile and stable hydrogen-bonded pigments for organic field-effect transistors and light-emitting diodes. *Adv Funct Mater* 2015;25(5):776–87.
- [147] Rossi L, Bongiovanni G, Kalinowski J, Lanzani G, Mura A, Nisoli M, et al. Ultrafast optical probes of electronic excited states in linear trans-quinacridone. *Chem Phys Lett* 1996;257(5–6):545–51.
- [148] Labana SS, Labana LL. Quinacridones. *Chem Rev* 1967;67(1):1–18.
- [149] McGinness J, Corry P, Proctor P. Amorphous semiconductor switching in melanins. *Science* 1974;183(4127):853–5.
- [150] Bothma JP, de Boor J, Divakar U, Schwenn PE, Meredith P. Device-quality electrically conducting melanin thin films. *Adv Mater* 2008;20(18):3539–42.
- [151] Ambrico M, Ambrico PF, Cardone A, Ligonzo T, Cicco SR, Di Mundo R, et al. Melanin layer on silicon: an attractive structure for a possible exploitation in biopolymer based metal-insulator-silicon devices. *Adv Mater* 2011;23(29):3332–6.
- [152] Bettinger CJ, Bruggeman JP, Misra A, Borenstein JT, Langer R. Biocompatibility of biodegradable semiconducting melanin films for nerve tissue engineering. *Biomaterials* 2009;30(17):3050–7.
- [153] Ambrico M, Cardone A, Ligonzo T, Augelli V, Ambrico PF, Cicco S, et al. Hysteresis-type current-voltage characteristics in Au/eumelanin/ITO/glass structure: towards melanin based memory devices. *Org Electron* 2010;11(11):1809–14.
- [154] Lin YJ. Hysteresis-type current-voltage characteristics of indium tin oxide/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrenesulfonate)/indium tin oxide devices. *J Appl Phys* 2008;103(6):063702.
- [155] Zhong C, Deng Y, Roudsari AF, Kapetanovic A, Anantram MP, Rolandi M. A polysaccharide bioprotonic field-effect transistor. *Nat Commun* 2011;2(1):476.
- [156] Angione MD, Pilolli R, Cotrone S, Magliulo M, Mallardi A, Palazzo G, et al. Carbon based materials for electronic bio-sensing. *Mater Today* 2011;14(9):424–33.
- [157] Muskovich M, Bettinger CJ. Biomaterials-based electronics: polymers and interfaces for biology and medicine. *Adv Healthc Mater* 2012;1(3):248–66.
- [158] Serrano MC, Chung EJ, Ameer GA. Advances and applications of biodegradable elastomers in regenerative medicine. *Adv Funct Mater* 2010;20(2):192–208.
- [159] Sekitani T, Someya T. Human-friendly organic integrated circuits. *Mater Today* 2011;14(9):398–407.
- [160] Irimia-Vladu M, Sariciftci NS, Bauer S. Exotic materials for bio-organic electronics. *J Mater Chem* 2011;21(5):1350–61.
- [161] Khodagholy D, Doublet T, Gurfinkel M, Quilichini P, Ismailova E, Leleux P, et al. Highly conformable conducting polymer electrodes for *in vivo* recordings. *Adv Mater* 2011;23(36):H268–72.
- [162] Abidian MR, Ludwig KA, Marzullo TC, Martin DC, Kipke DR. Interfacing conducting polymer nanotubes with the central nervous system: chronic neural recording using poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes. *Adv Mater* 2009;21(37):3764–70.
- [163] Richardson-Burns SM, Hendricks JL, Martin DC. Electrochemical polymerization of conducting polymers in living neural tissue. *J Neural Eng* 2007;4(2):L6–13.
- [164] Luo SC, Mohamed Ali E, Tansil NC, Yu HH, Gao S, Kantchev EAB, et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) nanobiointerfaces: thin, ultrasoft, and functionalized PEDOT films with *in vitro* and *in vivo* biocompatibility. *Langmuir* 2008;24(15):8071–7.
- [165] Isaksson J, Kjäll P, Nilsson D, Robinson ND, Berggren M, Richter-Dahlfors A. Electronic control of Ca²⁺ signalling in neuronal cells using an organic electronic ion pump. *Nat Mater* 2007;6(9):673–9.
- [166] Bolin MH, Svennersten K, Wang X, Chronakis IS, Richter-Dahlfors A, Jäger EWH, et al. Nano-fiber scaffold electrodes based on PEDOT for cell stimulation. *Sens Actuators B Chem* 2009;142(2):451–6.
- [167] Tybrandt K, Larsson KC, Kurup S, Simon DT, Kjäll P, Isaksson J, et al. Translating electronic currents to precise acetylcholine-induced neuronal signaling using an organic electrophoretic delivery device. *Adv Mater* 2009;21(44):4442–6.
- [168] Tybrandt K, Larsson KC, Richter-Dahlfors A, Berggren M. Ion bipolar junction transistors. *Proc Natl Acad Sci USA* 2010;107(22):9929–32.
- [169] Torsi L, Farinola GM, Marinelli F, Tanese MC, Omar OH, Valli L, et al. A sensitivity-enhanced field-effect chiral sensor. *Nat Mater* 2008;7(5):412–7.
- [170] George PM, Lyckman AW, LaVan DA, Hegde A, Leung Y, Avasare R, et al. Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics. *Biomaterials* 2005;26(17):3511–9.