

氧化物半导体柔性电子学研究进展*

梅增霞^{1,2,†} 梁会力^{1,2} 杜小龙^{1,2,3}

(1 松山湖材料实验室 东莞 523808)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(3 中国科学院大学 北京 100049)

2020-02-12收到

† email: zxmei@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20200805

Flexible electronics and devices based on oxide semiconductors

MEI Zeng-Xia^{1,2,†} LIANG Hui-Li^{1,2} DU Xiao-Long^{1,2,3}

(1 Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

(2 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要 柔性电子学器件在未来消费电子领域有巨大的应用前景，更是消费升级和社会进步的必然需求，在可穿戴传感、柔性显示、电子皮肤和可植入医疗等领域有着广泛的应用前景。

柔性透明高压二极管器件在构建一体化光伏系统和自供电可穿戴设备的能源管理电路中有巨大的应用潜力。文章首先设计并制作了一种新颖的柔性透明ZnO场效应二极管，其整流比可高达 10^8 ，漏电流低至 10^{-15} A/ μm ，且制备工艺和普通TFT完全兼容。通过引入特定尺寸的错排(offset)区域，进一步制备了击穿电压最高可达150 V的柔性透明高压二极管；利用4个单元器件组合成柔性高压全波整流电路，成功地将摩擦纳米发电机产生的高压交流电整流为直流电，存储到超级电容器中。

柔性光电探测器因具有轻便耐用、柔软便携、可与非平面组织贴合等独特优势，逐渐成为光电探测技术发展的一个新方向。通过微量调控生长过程中的氧流量，系统研究了柔性非晶 Ga_2O_3 日盲紫外探测器和X射线探测器的性能与材料制备过程中氧分压的对应关系，实现了对器件响应度和响应速度的调控，并给出了相应的物理模型；通过器件结构的设计与材料物性的调控，器件的性能得到了大幅提升，并显示出良好的耐高压、耐辐照和弯曲特性。

关键词 氧化锌，氧化镓，柔性透明电子学，可穿戴电子学，薄膜二极管，高压二极管，日盲紫外探测器，X射线探测器，光电晶体管

Abstract Flexible electronics has advanced at a rapid pace in the past dozen years, driving a fascinating transformation of the pattern of consumer electronics.

Building integrated photovoltaic and self-powered wearable electronics are two related research fields which promise light weight and high integration devices that do not need external electrical connection. Recent studies have explored the emerging applications of high-voltage thin film transistors (HV-TFTs) and high-voltage thin film diodes (HV-TFDs) in energy management circuits for the above-mentioned applications. We have recently constructed flexible and fully transparent field-effect diodes (FEDs) with a high rectification ratio ($\sim 5 \times 10^8$) and low leakage current ($\sim 10^{-15}$ A/ μm). Different from other junction diodes, ours utilize a novel diode-connected TFT architecture, and

* 国家自然科学基金(批准号: 61874139, 11674405, 11675280, 11875088, 61904201)、松山湖材料实验室资助项目

the field effect plays an important role in the operation. Furthermore, by adopting an offset structure in the FED architecture, the diodes are able to withstand a reverse voltage as high as 150 V; the high AC voltage generated by the triboelectric nanogenerator is rectified into a DC voltage through full-wave rectifier circuits composed of four HVTFDs, then successfully charged into supercapacitors.

As building blocks, large-area, low-cost and light weight flexible photodetectors are becoming increasingly important for various flexible device platforms. This new type of detector is not only portable and cost-effective but also readily shaped to fit non-planar surfaces. We developed a fine oxygen-flux controlling technique, and fabricated flexible solar-blind UV and X-ray detectors based on amorphous Ga_2O_3 film sputtered at room temperature. A study of the photoresponse characteristics under UV/X-ray illumination combined with density functional theory calculations indicates that the photocurrent and response decay time strongly depend on the oxygen partial pressure, i.e., oxygen vacancy (V_o) states. Notably, an enhanced X-ray photocurrent is observed and ascribed to the slow-down annihilation rate caused by the neutralization of more ionized V_o states. Flexibility and fatigue tests show no obvious degradation of the device performance under UV and X-ray irradiation, demonstrating the robustness of our photodetectors.

Keywords ZnO , Ga_2O_3 , flexible transparent electronics, wearable electronics, thin-film diode, high-voltage diode, solar-blind UV photodetector, X-ray detector, phototransistor

1 氧化物柔性电子应用背景和国内外研究现状

当今社会,先进的电子技术应用和发展极大丰富了生活中各式各样的人机交互体验。其中,柔性电子学是最令人激动和最有前景的新兴信息技术之一,受到了学术界和工业界的广泛关注。与传统的刚性器件相比,柔性电子器件主要研究在柔性衬底上制备的各种电子器件,在结构和功能上相同或者相似;由于具有质地柔软可弯曲、质量轻、耐冲击等优点,它在军用、民用、医疗、商用等场景具有巨大的应用潜力。据权威机构统计,2018年柔性电子产业市场为469.4亿美元,其应用范围超过传统IC;预测2028年为3010亿美元,相当于目前传统IC产业的两倍;2011年到2028年的年复合增长率近30%,处于长期高速增长态势,将协助传统产业提升产业附加值,为产业结构和人类生活带来革命性变化。很多发达国家已在柔性电子领域布下重阵,战略布局柔性电子项目,纷纷制定了针对柔性电子的重大研究计划,如美国FDCASU计划、日本TRADIM计划、欧盟第七框架计划等;美国利用石墨烯传

感器探索大脑神经活动,滚动资助可打印的空间飞行器,美国陆军与亚利桑那州立大学成立了柔性显示器中心;日本成立先进印刷电子技术研发联盟和先进移动显示材料技术研究协会,专注于卷对卷相关工艺与材料技术的研发,以印刷与薄膜技术主导印刷电子产业;韩国则以三星和LG为主,在柔性显示和柔性存储方面取得了长足进展。2009年12月7日,英国商业、创新和技能部部长曼德尔森发表了题为“Plastic Electronics: A UK Strategy for Success”的柔性电子发展战略,阐述了英国在柔性电子领域的优势和未来的发展目标。我国在科技部“十二五”规划中,973计划、863计划以及国家自然科学基金委的“十二五”规划都将柔性电子列为重要的研究内容,从基础研究、技术攻关和产业化等方面对柔性电子的功能材料、制造工艺、创新的产品应用等方面开展研究。中国在柔性电子领域的自主创新和技术突破,必将对我国相关产业的结构优化、转型升级产生深远影响,有望成为国家支柱产业。

柔性电子能够做什么,应该做什么?这些仍是现阶段值得研究探索的课题。随着学科交叉的不断加深,新的应用不断出现,在新型电子材料

与结构、微纳制造工艺和设备、器件与系统集成等方面将不断出现新的关键技术和科学问题。值得注意的是：在不久的将来，由于微纳系统的发展以及它们在原位人体健康的实时监测、基础设施的监测、环境监测、物联网以及军事技术上的应用，传统的利用蓄电池来提供电源的方法就有可能不能满足或不能适应具体的工作环境和要求，原因如下：(1)微纳系统的尺寸越来越小，将来限制整个系统大小的是电源而不是其他器件；(2)将来实现全方位监测所用到的微纳系统的数目和密度相当之浩大，而且这些系统是可移动的，利用更换电池的方案可能是不实际的或者不可取的；(3)驱动微纳系统的功率源的功率非常之小，一般都在毫瓦到微瓦级。因此，柔性微纳电源系统暨能量获取、能量管理及能量储存单元的柔性化与一体化是必不可少的一个重要研究方向，通过能量转换来驱动上述微纳系统，实现功率自给。这种能源是一种微纳系统中可持续自供电电源，已成为国际上非常活跃且重要的一个研究领域^[1]。

关于能量获取方面，2012年中国科学院北京纳米能源与系统研究所王中林院士团队发明的柔性摩擦纳米发电机(TENG)是一种全新的能量收集器件，被公认为是最具发展潜力的柔性微纳能量捕获器件^[2]；柔性超级电容器、柔性锂离子电池的研究也为能量的有效存储提供了很好的可行性方案。但是，由于TENG的输出阻抗非常高，其输出的交流电压通常大于100 V，很难被直接使用或者存储，因此，作为连接能量获取与能量存储之间的关键纽带，柔性高压能量管理系统具有十分迫切的研究意义和巨大的产业价值。目前国际上缺少能实现柔性能量管理的高压全波整流电桥，其核心元器件就是柔性高压薄膜晶体管(TFT)和高压薄膜二极管(TFD)。

关于常规柔性TFT的研究进展迅速，高性能的普通柔性TFT早已屡见不鲜，近两年来有个别小组也在柔性高压TFT方面获得了重要突破：2015年，Melissa A. Smith在Cirlex衬底上以并五苯为沟道层，首次制备了柔性高压TFT，最高可

承受的电压达到了400 V^[3]。但是众所周知，有机半导体的性能稳定性较差，且不透明，在恶劣的使用环境下受温度、湿度和光照等的影响比较大，不利于获得实用化的器件性能。而另一方面，以ZnO为代表的金属氧化物半导体由于具有以下特点而成为制备柔性高压TFT深具竞争力的备选材料之一：

(1)与GaN、SiC等不同，ZnO是可低温生长的宽带隙半导体，非常适合在柔性衬底上制备；

(2) ZnO基材料具有非常优异的光电性能，n型导电性良好，且在很大的范围内可调，可获得绝缘体、半导体和导体；

(3)由于对可见光透明这一独特性质，使得ZnO与常规的Si基器件相比，具有更高的稳定性、更低的成本和更小的尺寸(由于Si对可见光不透明、有高的吸收，所以为了避免器件性能因吸收光而退化，器件的封装工艺更加复杂，导致成本增加)；

(4) ZnO基材料具有来源丰富、环保、不吸收可见光、耐辐射等优点，而且与其他材料相比，ZnO的制作工艺更加灵活多样，且对环境完全友好，因此器件的制作成本更加低廉，同时制作工艺对环境清洁无污染，相关技术具备可持续发展潜力；

(5)与ZnO相比，GaAs性能较好，但是一方面价格昂贵，另一方面也无法在柔性衬底上制备，只能通过衬底转移来实现，大大增加了制作成本，故多用于高速电路和军工方面。

然而，利用ZnO基材料制作的高压TFT却并不多见，且性能都不高。2013年，Jaewook Jeong等人以IGZO为沟道层在玻璃衬底上制备的高压TFT可承受的最高电压只有100多伏^[4]；2017年，Marette等人报道了他们在柔性聚酰亚胺(PI)衬底上制备的锌锡氧(ZTO)高压TFT^[5]，该器件能耐压1000 V，但是器件的开关比较低($V_g=100$ V时开关比仅为50)，关态电流较大(μA)，不利于降低能耗；另外，器件的栅绝缘层较厚(200 nm)，制备时间较长，材料成本较高，不利于工业生产。

另外，目前关于柔性TFD的研究进展非常缓

慢, 这成为限制柔性高压TFD乃至高压全波整流电桥发展的重要因素之一。常用的二极管包括3类: (1)PN结二极管; (2)肖特基结二极管; (3)MIS结二极管。对于宽禁带氧化物半导体, 由于目前无法获得器件质量的P型薄膜, 因此稳定的PN结仍难以制备; 与一些贵金属形成的肖特基结也由于低的亲和势和高的界面态密度而不能达到理想的整流比; MIS结也面临着与肖特基结相似的技术问题。

在柔性微电子技术迅猛发展的推动下, 半导体领域又催生了柔性光电子学这一分支, 柔性透明光电探测器/传感器正是柔性光电子学的一个主要研究方向。在宽禁带半导体材料中, Ga_2O_3 的带隙为4.9 eV(253 nm), 处于重要的日盲紫外波段, 吸收效率高, 且材料来源丰富、价格低廉, 非常适合日盲紫外波段的探测。目前常见的材料制备方法有分子束外延、脉冲激光沉积和金属有机物化学气相沉积等, 均在高温条件下生长, 薄膜生长所需的高温高真空条件成本较高, 不利于大面积产业化应用, 更不可能实现柔性日盲紫外探测应用^[6, 7]; 另外, 薄膜中的深能级氧空位缺陷浓度较高, 未能得到很好的抑制, 造成了光生载流子的捕获及逐渐释放, 使得器件产生严重的持续光电导(PPC)现象^[8], 远远达不到探测器需要快的光

响应速度这一关键要求。

2 ZnO 柔性场效应薄膜二极管和柔性高压二极管

2016年, 我们设计并研制了一种基于场效应的新型柔性透明二极管(图1)。结合TCAD器件物理模拟, 我们发现, 如果将传统结构的TFT的栅极和漏极相连作为正极, 源极作为负极, 则正电极可以同时作为栅极来控制导电沟道的形成, 也可以作为漏极收集来自负电极的电子, 从而具有极佳的整流特性, 基于该结构中场效应对载流子的调控作用, 我们设计了一种独特的二极管结构, 解决了二极管的柔性和全透明不可兼得的难题, 并成功制备了这种新型柔性透明二极管器件, 其整流比高达 5×10^8 , 比传统结型二极管高出4个数量级; 工作频率达到MHz, 并有望通过优化器件参数而得到进一步的提高。这种新型场效应二极管摆脱了传统结型二极管思路的束缚, 借由电场调控效应, 获得与TFT可比拟的器件性能^[9]。该工作提供了一种制作高性能柔性透明TFD的新思路, 将有望对柔性透明电子器件的发展和应用产生重要影响。

在此基础上, 结合TCAD器件物理模拟, 我

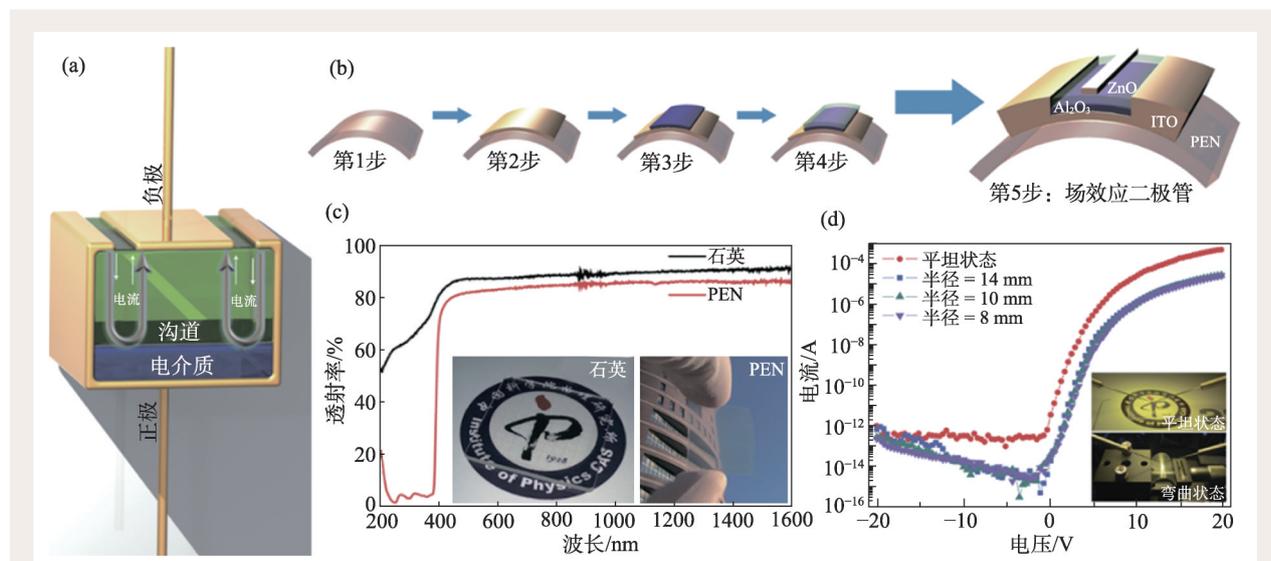


图1 柔性透明场效应二极管 (a)器件结构示意图; (b)器件制作流程图(PEN: 聚萘二甲酸乙二醇酯, ITO: 氧化铟锡); (c)器件透射谱(插图为器件实物照片); (d)不同弯曲半径下器件 $I-V$ 曲线(插图为器件测试时的实物照片)^[9]

们团队又设计了一种新颖的柔性透明高压二极管(HV-TFD)器件结构(图2),利用电极之间优化的错排间距,吸收了大部分施加电压,因此不需要较厚的块体材料也可以承受很高的电压,最终器件的平均击穿电压达到130 V以上(最高150 V),器件的整流比高达 10^8 ,反向漏电流低至 $\sim 10^{-15}$ A/ μm (比常规的Si基器件还要低3个数量级),综合性能处于国际领先地位;进一步利用微加工技术制备了包含四个高压场效应二极管的柔性透明高压全波整流电桥,成功地将TENG产生的高压交流电进行整流并充入超级电容器中,为可工作在自供

电模式下的柔性可穿戴设备及其他微纳系统提供了更节能、更可靠的能量来源。*Nano Energy*杂志的两位审稿人对这一工作均给予了高度评价,他们认为“作为可穿戴电子学中的核心元器件,这个高性能的柔性透明高压二极管是该研究领域一项重大的突破”^[10]。上述柔性透明HV-TFD的研制成功,解决了基于碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)和金刚石等宽禁带半导体厚膜材料的高压二极管无法柔性化以及高温工艺无法适用于柔性衬底等困难,从而攻克了柔性一体化自供电系统中能量捕获与能量存储器件集成的瓶颈——能量管理难题,

为推动柔性微纳电源走向重大产业化应用迈出了关键的、实质性的一步。

3 非晶 Ga₂O₃ 柔性光电探测器

针对 Ga₂O₃ 材料应用中的关键科学问题,结合理论计算结果(图3(a—c)),我们通过微量调控薄膜制备过程中的氧气流量,实现了对氧空位点缺陷浓度的精细调控,率先在国际上实现了不同性能非晶 Ga₂O₃ 薄膜的可控制备,发现其光电性能并不亚于利用MBE、PLD等生长技术制备的单晶 Ga₂O₃ 薄膜。基于上述材料,我们开发了一种可以用简单的低温工艺实现超快响应/高响应度的非晶 Ga₂O₃ 日盲紫外光电探测器的制备方法,首次获得了柔性 Ga₂O₃ 日盲紫外光电探测器。器件的持续光电导现象得到了显著抑制,器件的光响应速度得到了大幅提升,最快可达19.1 μs ,如图3(d)所示,这是迄今为止报道的 Ga₂O₃ 基日盲紫外探测器最快的响应速度^[11]。

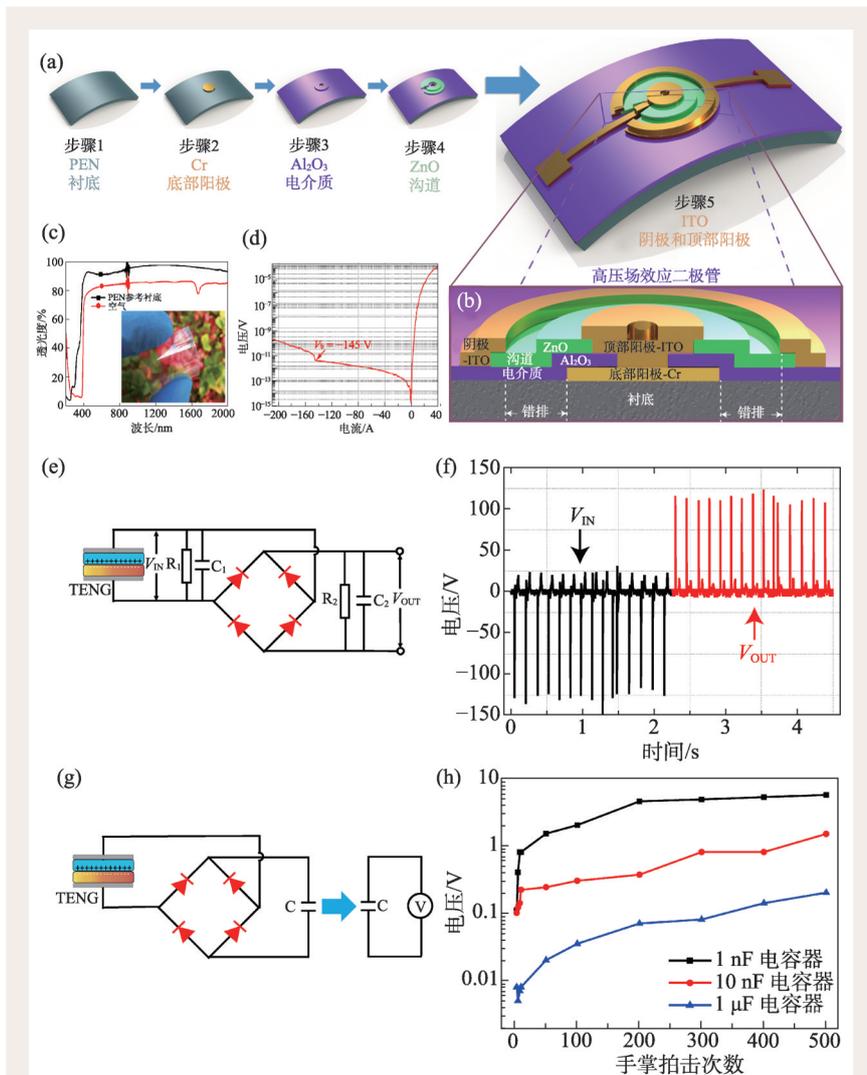


图2 柔性透明高压场效应二极管 (a)器件制作流程图; (b)器件结构剖面图; (c)器件透射光谱(插图为器件实物照片); (d)器件 $I-V$ 曲线(击穿电压145 V, 整流比 $\sim 10^8$, 反向漏电流 $\sim 10^{-15}$ A/ μm); (e)全波整流电桥线路图(TENG为输入电源); (f)整流电路的 V_{IN} 和 V_{OUT} 曲线; (g)电容器充电路线图; (h)不同电容器的充电电压随TENG拍打次数的变化曲线^[10]

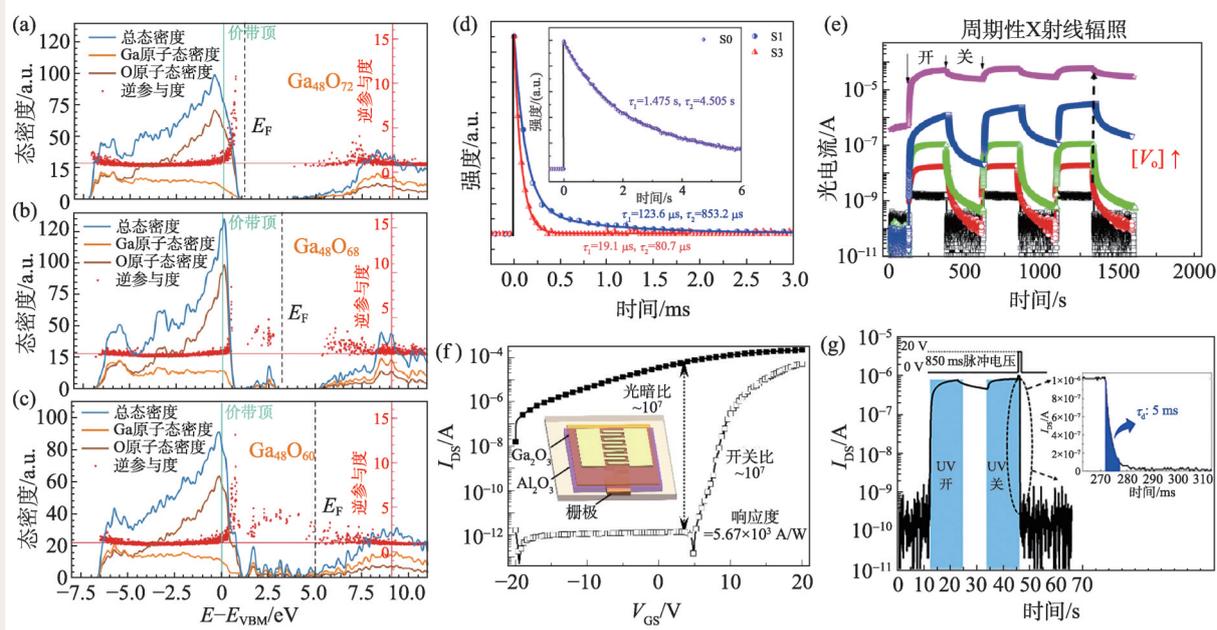


图3 非晶Ga₂O₃柔性光电探测器 (a)–(c)不同Ga/O配比条件下Ga原子和O原子电子态密度计算结果; (d)日盲紫外探测器的光响应速度曲线^[11]; (e)氧空位缺陷浓度对器件X光电流及时间响应的影响^[12]; (f)三端光电晶体管在无光照/254 nm紫外光照下的转移曲线; (g)栅极施加850 ms正向脉冲电压时器件的响应速度曲线^[13]

该项技术被进一步应用到了对X射线的直接探测领域,通过对非晶Ga₂O₃薄膜材料中氧空位含量的精确控制,我们在柔性衬底上获得了高信噪比、耐辐照的直接型X射线探测原型单元器件(图3(e)),验证了氧空位缺陷对氧化物材料的X射线光电响应具有非常重要的影响。我们利用不同X射线源对器件响应度进行了定量计算,证明其数值达到了与商业化器件可比拟的水平(271 μC·mGy_{air}⁻¹·cm⁻³)。器件显示出了良好的耐弯折性及优异的耐辐照性能^[12]。

为了平衡器件响应度及响应速度的关系,我们首次构筑并制作了非晶Ga₂O₃三端光电晶体管,利用施加脉冲栅压实现了对探测器持续光电导的有效抑制和光电流的迅速关断。我们首先在商业化的SiO₂/Si衬底上制备了非晶氧化镓光电晶体管,发现由于栅极漏电流的存在,必须对非晶氧化镓有源层进行图形化。此外,商业化的SiO₂/Si衬底中,SiO₂介电层厚度为300 nm,栅控效果很差,开启电压在50 V以上;氧化铝介电常数为8.5,相比SiO₂具有更优秀的栅控能力,常作为介电层材料用在薄膜晶体管中。然而,在器件制备

过程中,使用常规的磷酸溶液对非晶氧化镓进行图形化的过程中难免会刻蚀底层氧化铝,从而严重影响了器件性能及良品率。为解决这一问题,我们开发了一种针对非晶氧化镓薄膜的高选择性湿法刻蚀工艺,通过控制刻蚀条件,保证在非晶氧化镓有源层的图形化过程中不影响底层氧化铝介电层。基于这一技术,成功制备了以氧化铝为介电层的底栅型非晶氧化镓薄膜光电晶体管,开启电压得到大幅降低(~5 V),器件开关比为~10⁷,光暗比和254 nm紫外光的响应度分别为~10⁷和5.67×10³ A/W(图3(f))。尤为关键的是,通过对栅极施加850 ms的正向脉冲电压,器件的持续光电导得到了有效抑制,从几十秒降低为~5 ms(图3(g)),同时实现了高响应度与快响应速度兼具的目标^[13]。

4 氧化物柔性电子学展望

随着科技的进步和人们对生活品质要求的不断提高,柔性技术正在经历着前所未有的快速发展。新型技术发展迅速,而配套的相关研究仍然缺乏。柔性透明电子应用领域非常广泛,具有广

阔市场, 市场规模迅速扩张, 可成为国家支柱产业。上述工作对于柔性透明电子学的发展拓展了新的材料、开辟了新的思路, 具有重要的科学研究意义和产业应用价值。

致谢 实验工作部分主要由张永晖博士、崔书娟博士和韩祖银同学完成; 器件研制工作得到了中国科学院物理研究所微加工实验室顾长志研

究组的大力支持; 理论计算部分由北京计算科学研究中心的管鹏飞研究员和苏锐博士完成; X射线探测器灵敏度的标定工作得到了中国科学院物理研究所超导国家重点实验室的杨立红博士以及光物理重点实验室的陈黎明研究员和何宇航同学的大力支持。同时感谢美国罗格斯大学卢毅成教授对上述工作提供的深入探讨与建设性意见。

参考文献

[1] 王中林. 科学通报, 2010, 55: 2472
 [2] Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L. Nano Energy, 2012, 1: 328
 [3] Smith M A, Gowers R P, Shih A *et al.* IEEE Transactions on Electron Devices, 2015, 62: 4213
 [4] Jeong J, Lee G J, Kim J *et al.* Semicond. Sci. Technol., 2013, 28: 025015
 [5] Marette A, Poulin A, Besse N *et al.* Adv. Mater., 2017, 29: 1700880
 [6] Yu F P, Ou S L, Wu D S. Opt. Mater. Express, 2015, 5: 1240
 [7] Pratiyush A S, Krishnamoorthy S, Solanke S V *et al.* Appl. Phys. Lett., 2017, 110: 221107
 [8] Xu Y, An Z, Zhang L *et al.* Opt. Mater. Express, 2018, 8: 2941
 [9] Zhang Y H, Mei Z X, Cui S J *et al.* Adv. Electron. Mater., 2016, 2: 1500486
 [10] Zhang Y, Mei Z, Wang T *et al.* Nano Energy, 2017, 40: 289
 [11] Cui S J, Mei Z X, Zhang Y H *et al.* Adv. Opt. Mater., 2017, 5: 1700454
 [12] Liang H L, Cui S J, Su R *et al.* ACS Photonics, 2019, 6: 351
 [13] Han Z Y, Liang H L, Huo W X *et al.* Adv. Opt. Mater., 2020, 8: 1901833

业界领先的量子计算模拟器+云平台

Huawei Quantum Computing





助力量子前沿技术开发



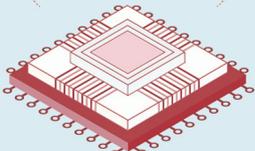
量子电路模拟
HiQ Circuit



量子化学模拟
HiQ Fermion



量子脉冲模拟
HiQ Pulse



更多模块将会
持续上线和开源发布



华为HiQ官网
<https://hiq.huaweicloud.com>

构建万物互联的智能世界