

基于蛋清栅介质的超低压双电层薄膜晶体管

梁定康 陈义豪 徐威 吉新村 童祎 吴国栋

Ultralow-voltage albumen-gated electric-double-layer thin film transistors

Liang Ding-Kang Chen Yi-Hao Xu Wei Ji Xin-Cun Tong Yi Wu Guo-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 237302 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181539

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181539>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究](#)

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials

物理学报.2017, 66(21): 217303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217303>

[SiO₂ 固态电解质中的质子特性对氧化物双电层薄膜晶体管性能的影响](#)

Effects of protons within SiO₂ solid-state electrolyte on performances of oxide electric-double-layer thin film transistor

物理学报.2015, 64(7): 077302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077302>

[化学气相沉积中影蔽效应对硅薄膜表面形貌和微结构的影响](#)

Influence of shadowing effect on morphology and microstructure of silicon thin film in chemical vapor deposition

物理学报.2014, 63(17): 177303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.177303>

[基于一维光子晶体的新型背反射器及其在非晶硅薄膜太阳能电池中的应用](#)

One-dimensional photonic crystal(1D PC)-based back reflectors for amorphous silicon thin film solar cell

物理学报.2014, 63(7): 077301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.077301>

[基于 P 掺杂 SiO₂ 为栅介质的超低压侧栅薄膜晶体管](#)

Ultralow-voltage in-plane-gate indium-tin-oxide thin-film transistors made of P-doped SiO₂ dielectrics

物理学报.2013, 62(11): 117305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.117305>

基于蛋清栅介质的超低压双电层薄膜晶体管*

梁定康¹⁾ 陈义豪¹⁾ 徐威¹⁾ 吉新村¹⁾ 童祎^{1)†} 吴国栋^{2)‡}

1) (南京邮电大学电子与光学工程学院, 南京 210023)

2) (中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

(2018年8月15日收到; 2018年9月15日收到修改稿)

新一代环保、生物兼容性电子功能器件受到了广泛关注. 本文采用具有高质子导电特性的天然鸡蛋清作为耦合电解质膜制备双电层薄膜晶体管, 该薄膜晶体管以氧化铟锡导电玻璃为衬底和底电极, 以旋涂法制备的鸡蛋清为栅介质, 以磁控溅射沉积的氧化铟锌为沟道和源漏电极. 实验结果表明, 这种基于鸡蛋清的栅介质具有良好的绝缘性, 并能在其与沟道界面处形成巨大的双电层电容, 从而使得该类晶体管具有超低工作电压 (1.5 V)、低亚阈值 (164 mV/dec)、大电流开关比 (2.4×10^6) 和较高的饱和区场效应迁移率 ($38.01 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$). 这种以天然鸡蛋清为栅介质的超低压双电层 TFTs 有望应用于新型生物电子器件及低能耗便携式电子产品.

关键词: 鸡蛋清, 双电层, 薄膜晶体管, 生物材料

PACS: 73.61.Jc, 73.90.+f, 73.40.Mr

DOI: 10.7498/aps.67.20181539

1 引言

信息时代, 电子产品高速更新换代所产生的大量电子废弃物, 已经严重污染环境并将制约社会的可持续发展, 因此在电子器件领域, 需要更进一步的研究来解决这类问题^[1,2]. 近年来, 新一代环保、生物兼容性电子功能器件受到了广泛的关注^[3-6]. 其中利用可降解的生物材料制备电子器件, 对于可穿戴及一次性的电子产品来说是极具应用前景的^[7,8]. Hu等^[9]采用海藻酸钠(SA)作为电解制膜制备了双面内栅结构的Al-Zn-O神经型晶体管. Wu和Lin^[10]利用芦苇膜作为嵌入ZnO纳米晶体管的间隔层, 制备了一种柔性紫外探测器. Wang等^[11]利用微胶囊制备了高灵敏度的电子皮肤传感器. Jin等^[12]利用甲壳素自组装形成了透明纸, 并论述了其作为柔性有机发光二极管基板的应用. 本文采用天然鸡蛋清作为栅介质制备薄膜晶体

管(thin-film transistors, TFTs). TFTs是一类重要的场效应晶体管, 已在平板显示、新型传感器、非易失性存储器等领域得到了广泛的应用^[13-15]. 而天然鸡蛋清可以从鸡蛋中提取, 方法简单且成本低廉, 其介电常数为5.3—6.1^[16], 远大于传统的有机介电层(如聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯). 因此, 以鸡蛋清为栅介质的TFTs将具有良好的电流驱动能力. 另外, 与传统的场效应晶体管静电耦合机理不同, 具有双电层效应的晶体管主要依靠电解质中的离子迁移和极化实现耦合效应, 具有丰富的电化学反应, 因此非常适合于神经仿生等领域. Xie等^[17]利用聚乙烯醇作为栅极制备了双电层MoS₂晶体管, 并成功模拟了视觉神经元的基本形态行为.

本文以旋涂法制备的鸡蛋清为栅介质, 然后利用磁控溅射方法, 在栅介质上通过硬掩模板同时沉积氧化铟锌(IZO)源、漏电极和沟道, 其中IZO沟道层是在沉积源、漏电极的同时由于绕射作用而在两电极之间形成的. 结果表明, 栅介质层与沟

* 国家自然科学基金(批准号: 61704088, 51602311)、南京邮电大学基金(批准号: NY217116)、射频集成和微组装技术国家地方联合工程实验室(批准号: KFJJ20170101)和安徽省自然科学基金(批准号: 1708085MF148)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tongyi@njupt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wugd@fjirsm.ac.cn

道层界面处能够形成巨大的双电层电容, 以鸡蛋清为栅介质的 TFTs 具有超低工作电压 (1.5 V)、低亚阈值 (164 mV/dec) 和较高饱和区场效应迁移率 (38.01 cm²/(V·s)).

2 实验

如图 1 所示, 该器件以氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃为衬底和底电极, 将方阻为 15 Ω/□ 的 ITO 玻璃切割成 2.5 cm × 2.5 cm 的方形片. 将鸡蛋打到图 2 (a) 碗中, 用不锈钢网对蛋黄进行分离, 把鸡蛋清提取出来不做任何处理地装入图 2 (b) 玻璃瓶里.

首先, 用丙酮、乙醇、甲醇、去离子水对 ITO 玻璃表面进行逐次清洗, 用高纯氮气干燥, 然后将厚度为 1.0 μm 的鸡蛋清在 3000 r/min 的 ITO 玻璃基片上旋转, 并在空气中干燥形成固体膜. 然后, 在压强为 0.5 Pa 的 Ar 气体环境下, 在室温中采用磁控溅射方法, 在栅介质上通过硬掩模板同时沉积了 30 nm 厚 IZO 沟道和 100 nm 厚 IZO 源、漏电极, 其中 IZO 沟道层是在沉积源、漏电极的同时由于绕射作用而在两电极之间形成的, 如图 2 (c) 所

示. TFTs 的沟道长度 (L) 和沟道宽度 (W) 分别为 80 μm 和 1 mm. 为了测量漏电流密度和电化学阻抗谱 (EIS), 还制备了电极尺寸为 100 μm × 100 μm 的 ITO/蛋白质/IZO 三明治结构. 实验射频电源功率、AR 流量控制分别为 100 W, 30 sccm. 最后, 在室温常压下, 利用 Solartron1260 A 阻抗分析仪对三明治结构 (ITO/蛋白质/IZO) 的 EIS 进行了表征, 同时利用 Keithley 2612B/2636B 源表系统测量了其电学特性.

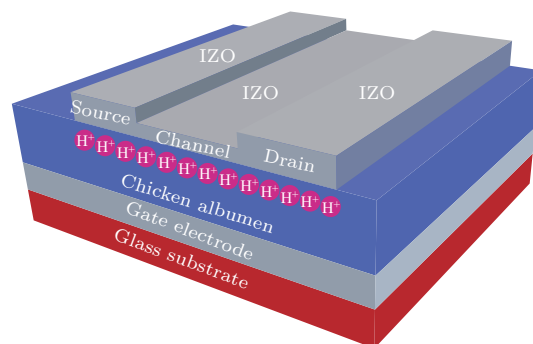


图 1 以鸡蛋清为栅介质的 TFTs 的器件结构示意图
Fig. 1. Structure diagram of the chicken albumen-gated TFTs.

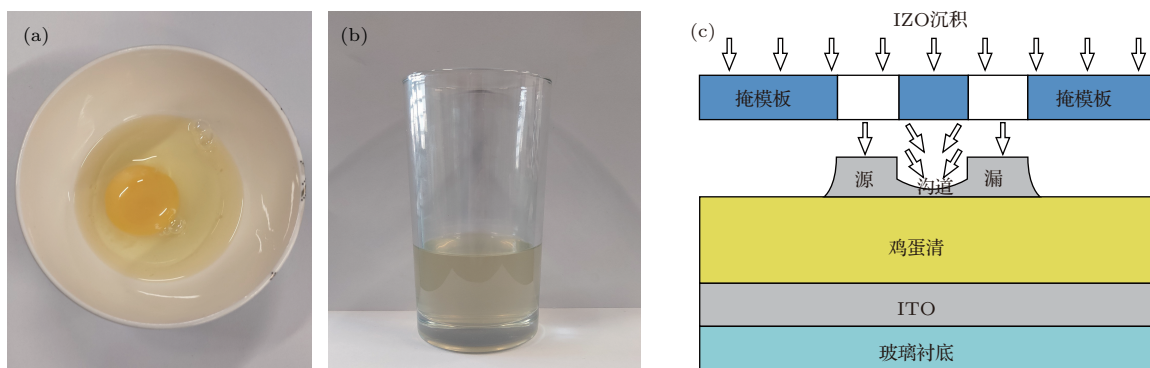


图 2 (a) 将鸡蛋打破至碗中; (b) 将鸡蛋清分离; (c) IZO 沉积示意流程图
Fig. 2. (a) Break an egg into a bowl; (b) separate the chicken albumen; (c) IZO deposition flowchart.

3 结果与讨论

鸡蛋清中的鸡蛋白由 90% 水和 10% 蛋白质 (主要包括白蛋白和少量的黏蛋白和球蛋白) 组成. 鸡蛋白中含有多种亲水官能团, 如 —COOH, —NH₂, —SH 和 —OH²¹ 等, 因此具有良好的水溶性、乳化性和离子导电性; 同时根据 Darvishi 等 [18] 的证明, 鸡蛋白的离子导电性也与其所含的水有着密切的

关系, 水的存在促进了质子的运动. 当蛋白质加热到 80 °C 以上时, 蛋白质内氨基酸结构会发生不可逆反应, 蛋白质分子就从原来有序的卷曲紧密结构变为无序的松散伸展状结构, 即变性, 这将使得蛋白质的离子导电性和靠近栅极的等效电容大大降低 [19,20]. 而在本文实验中, 良好的 TFTs 必须保持一定的亲水性和离子导电性, 因此旋涂的鸡蛋清只在空气中干燥, 不经过任何加热处理.

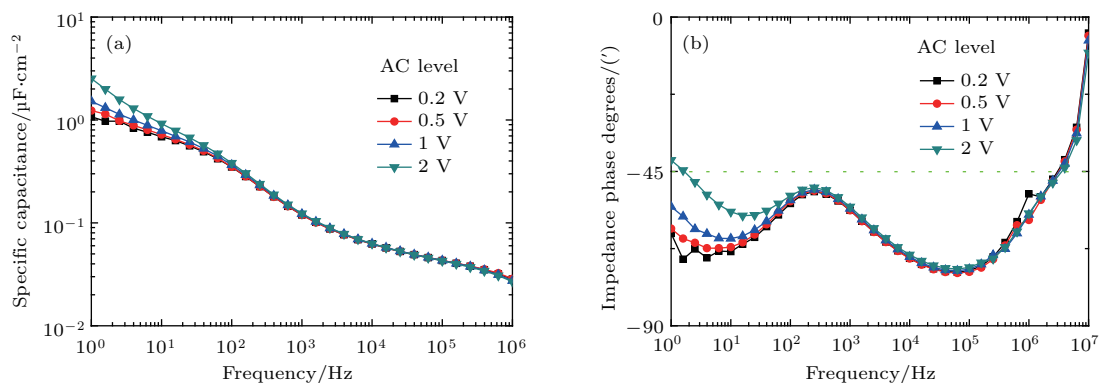


图3 不同交流电位下鸡蛋清薄膜的 (a) 电容与频率和 (b) 相角与频率的关系

Fig. 3. (a) Capacitance-frequency curves and (b) phase angle-frequency curves of the chicken albumen film under different AC potentials.

图3(a)为鸡蛋清薄膜的电容-频率曲线,从图中可以看出,当交流电位从0.2 V变化到2 V,频率为160 Hz以上时,曲线几乎重合,这主要是因为,在高频率,质子没有足够的时间迁移到界面聚集.单位面积电容随着频率的减小而增加,在频率为1.0 Hz时达到最大值($> 1.0 \mu\text{F}/\text{cm}^2$),这主要是因为,在低频区域,质子迁移形成巨大的双电层电容.为了解释大电容形成的原因,我们从化学层面进一步探究,鸡蛋白中的蛋白质绝大部分(约75%)是解离常数(pKa)值大于4.7的白蛋白^[21]. H_2O 可以与白蛋白中的氨基酸残基相互作用,因此可以在水合蛋白中产生移动离子.氨基酸与水分子相互作用的同时解离生成带负电的 $(\text{CH}_2)_2-\text{COO}^-$ 侧链和 H^+ (H_3O^+)离子^[22],因此蛋清膜中的离子导电现象主要原因是质子的迁移,换句话说,这里的蛋清膜是质子传导膜.在此需要说明的是,吸水也会产生大量的质子传导氢键链,这可以作为质子迁移的质子线,质子遵循Grotthum机制沿着氢键网络移动^[23],在蛋清膜中,大量的移动质子是高质量子导电特性的主要原因.当给栅极外加正向偏压时, H^+ 通过间隙向栅介质和沟道层界面移动,在沟道层内产生大量的相反电荷,形成双电层,从而获得大电容.当给定电压从0.2 V增至2 V,单位面积电容也从 $1.07 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 增至 $2.52 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,这是因为,在更高的电压下,更多的质子将迁移到界面区域,从而形成更大的界面电容.

为了进一步阐述以鸡蛋清为栅介质在不同频率区间对晶体管的影响,本文以相角-频率来表示(图3(b)),相角是频率的函数.当相位角为 -90° 时,是理想的电容器;当相位角为 0° 时,是理想的

电阻器^[24].因此,从图3(b)可以看出,当频率大于300 kHz ($\theta > -45^\circ$)时,表现出更多的电阻特性,这是因为在高频情况下,质子没有足够的响应时间迁移到界面区域,不能对界面电容做出贡献,主要的极化机理为形成离子弛豫.当频率低于300 kHz ($\theta < -45^\circ$)时,表现出更多的电容特性,这是因为在低频状态下,质子有足够的响应时间迁移到界面上,从而导致了界面大电容的形成,主要的极化机理为双电层的形成.当给定更高的交流电压时($\geq 2.0 \text{ V}$),自由移动的质子穿过蛋白质/IZO表面,发生可逆电化学反应,表面氢化过程导致IZO电导增加,也会表现出更多的电阻特性.当频率小于160 Hz时,曲线开始出现分支,出现分支的原因可以归结于界面超大双电层电容的形成.

图4(a)为该晶体管的输出特性曲线($I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$). V_{ds} 由0 V扫描至1.5 V,同时栅压 V_{gs} 由0 V扫描至1.0 V,每次增加0.2 V.由图4(a)可知,在 V_{ds} 较高的时,该器件显示出了良好的电流饱和特性;而在 V_{ds} 较低时, I_{ds} 也具有很好的线性特性,器件具有良好的欧姆接触.当给定 $V_{\text{ds}} = 1.5 \text{ V}$ 和 $V_{\text{gs}} = 1.0 \text{ V}$ 下具有较高的饱和电流(约600 μA).以鸡蛋清为栅介质和沟道界面处的双电层效应,形成了较大电容,因此本器件显示出了超低的工作电压(1.5 V).

图4(b)为该晶体管的转移特性曲线($I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$)及漏电流曲线.在 V_{ds} 为1 V,栅压 V_{gs} 由 -1.5 V 扫描至1.5 V.在1.5 V偏压下,漏电流大小约为3 nA,低于离子液体和聚合物电解质^[25,26],这表明基于鸡蛋清的栅介质具有较好的绝缘特性,能够保证TFTs的正常工作.由图4(b)可知,器件的

回滞较小, 具有较高的电流开关比(2.4×10^6), 亚阈值斜率可由公式 $S = dV_{gs}/d(\lg I_{ds})$ 计算得到, $S = 164$ mV/dec, 器件的阈值电压 V_{th} 可以通过 $I_{ds}^{1/2}$ - V_{gs} 曲线的切线在横轴的截距得到, 由图 4(b) 可知 V_{th} 为 -0.2 V, 因而饱和区 ($V_{ds} > V_{gs} - V_{th}$) 场效应迁移率可以根据 (1) 式获得:

$$I_{ds} = \frac{\mu_{FE} C_i W}{2L} (V_{gs} - V_{th})^2, \quad (1)$$

式中 $L = 80$ μm ; $W = 1$ mm; C_i 为栅介质单位面积电容; 计算得到饱和区场效应迁移率 $\mu_{FE} \approx 38.01$ $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

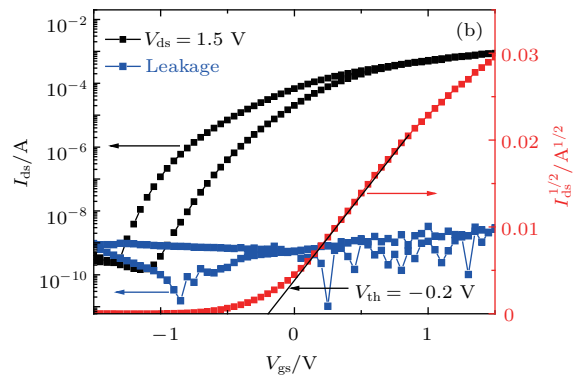
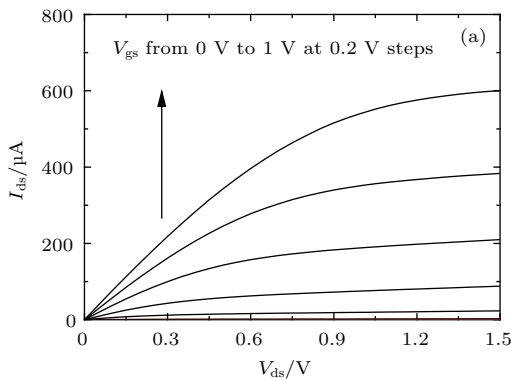


图 4 (a) 晶体管的 I_{ds} - V_{ds} 输出特性曲线; (b) 晶体管的 I_{ds} - V_{gs} 转移特性以及漏电流曲线

Fig. 4. (a) Output characteristic curves of transistor; (b) transfer characteristic curves and leakage current curves of transistor.

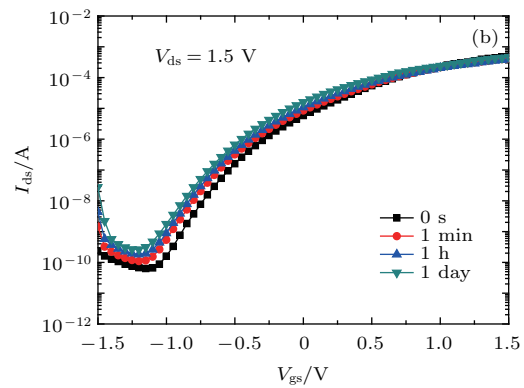
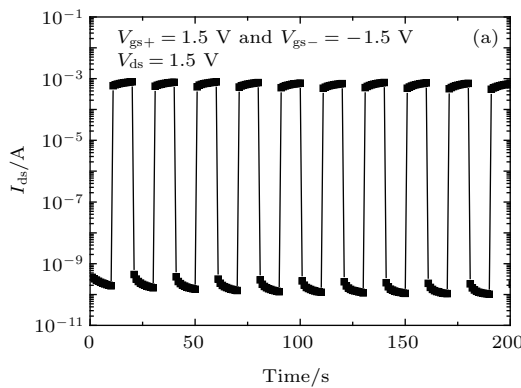


图 5 (a) 以鸡蛋清为栅介质的 TFTs 脉冲响应曲线; (b) 器件转移曲线随时间的变化趋势

Fig. 5. (a) Pulse response curve of the chicken albumen-gated TFTs; (b) evolution of transfer characteristics as a function of time.

4 结 论

本文以天然鸡蛋清为栅介质, 制备出超低压双电层 TFTs. 鸡蛋清薄膜中有着大量的可自由移动的质子, 因此在正向偏压下, 部分质子将迁移到栅介质和沟道的界面区域, 形成双电层效应, 产生巨

图 5(a) 为该晶体管的脉冲响应曲线, 在 V_{ds} 外加电压 1.5 V, V_{gs} 外加 -1.5 V 和 1.5 V 的脉冲测试信号下, 器件维持了稳定的电流开关比 ($> 10^6$), 并且没有明显的电流损失, 表明了基于鸡蛋清的栅介质和 IZO 沟道层之间没有发生明显的电化学反应. 图 5(b) 为该器件转移曲线随时间的变化趋势, 测试过程中器件一直暴露在空气中. 由图 5(b) 可以看出, 经过 1 d 后, 器件的开启电压、开关比等电学特性只发生了较小的变化. 未来通过封装, 该器件的环境稳定性还能得到进一步的提升.

大的界面电容. 基于双电层电容耦合, 该器件具有超低的工作电压 (1.5 V)、低亚阈值 (164 mV/dec)、较高的饱和区场效应迁移率 (38.01 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 以及高电流开关比 (2.4×10^6). 天然鸡蛋清具有环保、易于降解等优点, 因此以鸡蛋清为栅介质的 TFTs 在新一代的环保、生物兼容性电子器件领域将具有广泛的应用前景.

参考文献

- [1] Siegel A C, Phillips S T, Wiley B J, Whitesides G M 2009 *Lab Chip* **9** 2775
- [2] Martins R, Barquinha P, Pereira L, Correia N, Goncalo G, Ferreira I, Fortunato E 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 203501
- [3] Ordinario D D, Phan L, Walkup W G, Jocson J M, Karshalev E, Hüsken N, Gorodetsky A A 2014 *Nat. Chem.* **6** 596
- [4] Ratner B D, Bryant S J 2004 *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **6** 41
- [5] Willner I 2002 *Science* **298** 2407
- [6] Yu X, Shou W, Mahajan B K, Huang X, Pan H 2018 *Adv. Mater.* **30** 28
- [7] Irimia-Vladu M, Sariciftci N S, Bauer S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 1350
- [8] Kim D H, Kim Y S, Amsden J, Panilaitis B, Kaplan D L, Omenetto F G, Zakin M R, Rogers J A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 133701
- [9] Hu W, Jiang J, Xie D D, Wang S T, Bi K, Duan H, Yang J, He J 2018 *Nanoscale* **10** 14893
- [10] Wu J, Lin L Y 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1530
- [11] Wang L, Jackman J A, Tan E L, Park J H, Potroz M G, Hwang E T, Cho N J 2017 *Nano Energy* **36** 38
- [12] Jin J, Lee D, Im H G, Han Y C, Jeong E G, Rolandi M, Choi K C, Bae B S 2016 *Adv. Mater.* **28** 5169
- [13] Street R A 2009 *Adv. Mater.* **21** 2007
- [14] Fortunato E M C, Barquinha P M C, Pimentel A C M B G, Gonc A M F, Marques A J S, Pereira L M N, Martins R F P 2005 *Adv. Mater.* **17** 590
- [15] Zhao K S, Xuan R J, Han X, Zhang G M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 197201 (in Chinese) [赵孔胜, 轩瑞杰, 韩笑, 张耕铭 2012 物理学报 **61** 197201]
- [16] Lu Y J, Fujii M, Kanai H 1998 *Int. J. Food Sci. Technol.* **33** 393
- [17] Xie D D, Jiang J, Hu W N, He Y L, Yang J L, He J, Gao Y L, Wan Q 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 25943
- [18] Darvishi H, Khoshtaghaza M, Zarein M, Azadbakht M 2012 *Agric. Eng. Int.: CIGR Journal* **14** 224
- [19] Sela M, Lifson S 1959 *Biochim. Biophys. Acta* **36** 471
- [20] Chang J W, Wang C G, Huang C Y, Tsai T D, Guo T F, Wen T C 2011 *Adv. Mater.* **23** 4077
- [21] Mine Y 1995 *Trends Food Sci. Tech.* **6** 225
- [22] Ma C, Holme J 1982 *J. Food Sci.* **47** 1454
- [23] Zhong C, Deng Y, Roudsari A F, Kapetanovic A, Anantram M P, Rolandi M 2011 *Nat. Commun.* **2** 476
- [24] Jiang J, Sun J, Lu A, Wan Q 2011 *IEEE Electron Device Lett.* **58** 547
- [25] Cho J H, Lee J, Xia Y, Kim B, He Y, Renn M J, Lodge T P, Frisbie C D 2008 *Nat. Mater.* **7** 900
- [26] Lee J, Panzer M J, He Y, Lodge T P, Frisbie C D 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 4532

Ultralow-voltage albumen-gated electric-double-layer thin film transistors*

Liang Ding-Kang¹⁾ Chen Yi-Hao¹⁾ Xu Wei¹⁾ Ji Xin-Cun¹⁾ Tong Yi^{1)†} Wu Guo-Dong^{2)‡}

1) (College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

2) (State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

(Received 15 August 2018; revised manuscript received 15 September 2018)

Abstract

In recent years, environment-friendly and biocompatible electronics have received extensive attention. As a kind of natural biological material with rich sources, proteins have been widely used in electronic devices. In this work, electric-double-layer (EDL) thin-film transistors (TFTs) gated by natural chicken albumen are fabricated at room temperature. The indium-tin-oxide (ITO) conductive glass is employed as a substrate. The spin coated chicken albumen film is used as the gate dielectric. The indium-zinc-oxide (IZO) is sputtered on an albumen-coated ITO glass as the channel and the source/drain electrodes with only one shadow mask. The capacitance-frequency measurements demonstrate an ultra-large specific capacitance of the albumen film at low frequencies. For the physical understanding of the capacitive coupling within the albumen film, the phase angle is characterized as a function of frequency. The results indicate that such an ultra-large capacitive coupling can be attributed to the proton migration under the electric field, which results in the EDL effect at the interface of the albumen film. By DC sweep measurements, a low leakage current is observed (< 3.0 nA at $V_{gs} = 1.5$ V), which indicates a good isolation of the albumen-based dielectric. By transfer and output measurements, an ultralow operation voltage of 1.5 V, a high field-effect mobility of 38.01 cm²/(V·s), a low subthreshold swing of 164 mV/decade, and a large on-off ratio of 2.4×10^6 are obtained for such albumen-gated TFTs. The ultra-large EDL capacitive coupling is responsible for such good electrical characteristics. The dynamic bias stress stability of the albumen-gated TFTs is also investigated. The device exhibits a good reproducibility in response to the repeatedly pulsed gate voltage. A maintainable on-to-off ratio ($> 10^6$) and no obvious current loss are observed, which suggests that neither chemical doping nor chemical reaction occurs at the albumen-based dielectric/IZO channel interface when the gate potential is biased. After being aged one day in air ambient without surface passivation, the albumen-gated TFTs show a good stability of the electrical properties. Such ultralow-voltage EDL-TFTs gated by albumen electrolyte will be useful for the bioelectronic and low-energy portable electronic products. And our results will also have potential applications in biocompatible artificial neuron networks and brain-inspired neuromorphic systems.

Keywords: chicken albumen, electric-double-layer, thin-film transistors, biological materials

PACS: 73.61.Jc, 73.90.+f, 73.40.Mr

DOI: 10.7498/aps.67.20181539

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61704088, 51602311), the Nanjing University of Posts and Telecommunications Foundation, China (Grant No. NY217116), the National and Local Joint Engineering Laboratory of RF Integration and Micro-Assembly Technology, China (Grant No. KFJJ20170101), and the National Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 11708085MF148).

† Corresponding author. E-mail: tongyi@njupt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wugd@fjirsm.ac.cn