

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

郭文昊 肖惠 门传玲

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

Guo Wen-Hao Xiao Hui Men Chuan-Ling

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 077302 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

Al 掺杂的尖晶石型 LiMn₂O₄ 的结构和电子性质

[Structural and electronic properties of Al-doped spinel LiMn₂O₄](#)

物理学报.2012, 61(18): 187306 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187306>

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*

郭文昊¹⁾²⁾ 肖惠²⁾ 门传玲^{1)†}

1)(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

2)(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

(2014年9月18日收到; 2014年11月16日收到修改稿)

本文采用等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)在室温条件下制备了具有双电层效应的二氧化硅(SiO₂) 固体电解质薄膜, 并以此 SiO₂ 薄膜作为栅介质制备了氧化铟锌(IZO) 双电层薄膜晶体管. 本文系统地研究了 SiO₂ 固体电解质中的质子特性对双电层薄膜晶体管性能的影响, 研究结果表明, 经过纯水浸泡的 SiO₂ 固体电解质薄膜可以诱导出较多的可迁移质子, 因此表现出较大的双电层电容. 由于 SiO₂ 固体电解质薄膜具有质子迁移特性, 晶体管的转移特性曲线呈现出逆时针方向的洄滞现象, 并且这一洄滞效应随着栅极电压扫描速率的增加而增大. 进一步对薄膜晶体管的偏压稳定性进行测试, 发现晶体管的阈值电压的变化遵循了拉升指数函数(stretched exponential function) 关系.

关键词: 氧化铟锌薄膜晶体管, SiO₂ 固体电解质, 双电层, 质子特性

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

DOI: 10.7498/aps.64.077302

1 引言

薄膜晶体管(thin-film transistors, TFTs)是一类重要的场效应器件, 在平板显示、传感等领域得到了广泛的应用^[1]. 其中, 氧化物薄膜晶体管引起了各国研究人员的广泛关注^[2-4], 它具有如下优点: 较高的可见光透过率、较高的载流子迁移率(1—100 cm²/Vs)、可采用低温工艺大面积制备等. 传统的场效应晶体管一般采用致密 SiO₂, SiN_x 或高介电常数氧化物(高 k) 作为栅介质. 由于这类栅介质的电容较小(< 100 nF/cm²), 晶体管的工作电压一般超过 10 V^[5,6]. 近年来, 具有可迁移离子的电解质材料引起了人们的广泛关注. Ozel 等采用环氧乙烷(PEO)/锂盐(LiClO₄) 的聚合物作为栅介质制作了单壁碳纳米管(SWNTs) 晶体管^[7]. Thiemann

等则采用基于咪唑盐的离子液作为栅介质制作了 ZnO 晶体管^[8]. 由于这类晶体管采用的栅介质具有巨大的界面双电层电容(> 1.0 μF/cm²), 其载流子调控能力极强, 因此采用这类电解质材料作为栅介质的晶体管工作电压可以降低至 2 V 以下, 非常适合于低成本、便携式器件的应用^[9]. 另外, 由于这类电解质材料独特的离子极化响应和丰富的电化学反应, 非常适合于生化传感及神经仿生等领域的应用^[10-12]. 与传统场效应晶体管的静电耦合机理不同, 双电层晶体管主要依靠电解质中的离子迁移与极化实现离子/电子的耦合效应, 因此了解这种离子/电子耦合特性对提高双电层晶体管的性能具有重要意义.

本文采用等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD) 在室温下制备了具有双电层效应的二氧化硅(SiO₂) 固体电解质薄膜^[13], 并以此 SiO₂ 薄膜

* 国家自然科学基金(批准号: 11474293)、浙江省自然科学基金(批准号: LY14A040009)、宁波市自然科学基金(批准号: 2014A610145)、上海理工大学国家项目(批准号: 14XPM06) 和上海市自然科学基金(批准号: 13ZR1428200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaohui@nimte.ac.cn

作为栅介质制作了氧化铟锌 (IZO) 双电层薄膜晶体管. 我们系统研究了 SiO_2 固体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, 研究结果对深入理解双电层静电耦合机理具有指导意义.

2 实验过程

在室温条件下, 以单晶硅片和 ITO 导电玻璃为衬底, 采用等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD) 制备 SiO_2 薄膜, 薄膜沉积参数如下: 本底真空为 3.0×10^{-3} Pa, Ar 气流量为 60 sccm, O_2 气流量为 60 sccm, SiH_4 气流量为 10 sccm, 射频功率为 100 W, 薄膜沉积的压强为 30 Pa, 沉积时间为 2 h.

我们将沉积有 SiO_2 薄膜的硅片用于薄膜截面形貌的分析. 将沉积有 SiO_2 的 ITO 玻璃分成三类, A 为沉积有 SiO_2 的 ITO 玻璃作为对照样品; B 为沉积有 SiO_2 的 ITO 玻璃在纯水中浸泡 24 h; C 为沉积有 SiO_2 的 ITO 玻璃在 30% 的双氧水中浸泡 24 h. 之后在三种样品上采用热蒸发技术制备 Al 电极, 电极厚度为 ~ 100 nm, 面积为 ~ 0.15 mm², 电容结构如图 1(a) 所示. 采用沉积有 SiO_2 薄膜的 ITO 玻璃, 利用磁控溅射技术结合单步掩膜工艺在 SiO_2 薄膜表面自组装形成 IZO 源 (S)、漏 (D) 电极和 IZO 沟道, 磁控溅射沉积参数如下: Ar 流量为 14 sccm, 沉积气压为 0.5 Pa, 射频功率为 100 W, 溅射沉积时间为 15 min, 制作的晶体管结构如图 1(b) 所示, 晶体管的沟道长度和宽度分别为 80 μm 和 1000 μm .

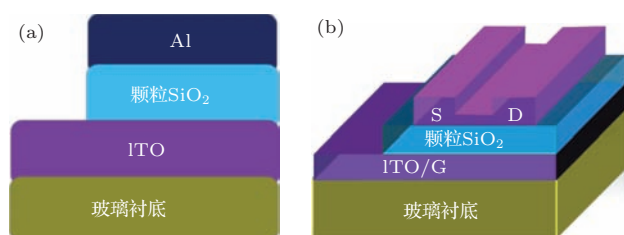


图1 (网刊彩色) (a) Al/ SiO_2 /ITO 电容结构示意图; (b) IZO 晶体管结构示意图

采用 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 表征了生长在硅片上的 SiO_2 薄膜的截面形貌, 用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 和 Solartron1260 阻抗分析仪分别测试 A, B, C 三类样品的红外光谱特性和电容频谱特性, 用 Keithley4200 半导体参数分析仪测试 IZO 薄膜晶体管的电学性能.

3 结果与讨论

如图 2(a) 为生长在单晶硅衬底上采用 PECVD 方法沉积的 SiO_2 薄膜的截面形貌图, 薄膜厚度约为 3.4 μm , 从截面图中可以清晰的看出 SiO_2 薄膜呈现疏松多孔结构, 薄膜中的孔道为质子的形成和迁移提供了通道. 图 2(b) 是 A, B, C 三类样品的傅里叶转换红外光谱图 (FTIR). 图中 790 cm^{-1} 处的峰为 Si—O 键对称伸缩振动峰, 1048 cm^{-1} 处的峰是 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰, 3340 cm^{-1} 处的宽峰是 —OH 基团的反对称伸缩振动峰^[14]. 从图中可以明显的看出 B 样品含有最多的 —OH 基团, A 样品的 —OH 基团数量次之, C 样品的 —OH 基团数量最少.

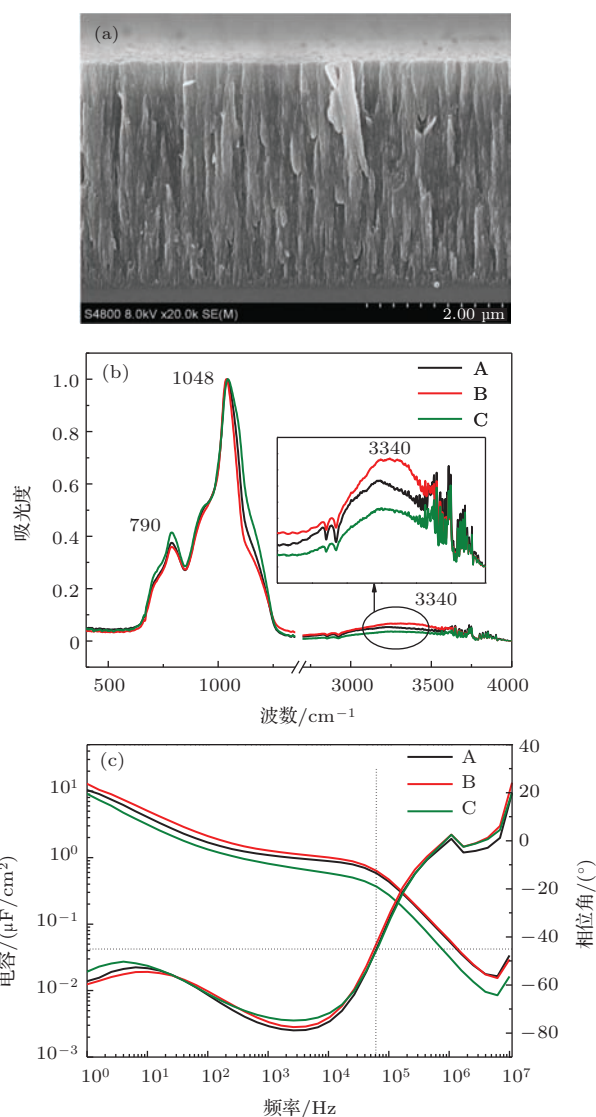


图2 (网刊彩色) (a) SiO_2 薄膜的截面形貌图; (b) A, B, C 样品的红外光谱图; (c) A, B, C 样品的电容和相位角随频率变化的曲线

图2(c)为三明治结构的电容-频率关系曲线和相应的相位角-频率关系曲线图,测试频率范围为1 Hz—10 MHz.从相角与频率的关系曲线可以看出:当频率在1 Hz—60 kHz时,相位角 $\theta < -45^\circ$,薄膜表现为电容特性,此时质子会在外电场的作用下迁移到SiO₂/电极界面并在电极上诱导出镜像电荷形成了双电层,随着频率的降低,界面处积累的质子数量增加,因此单位面积电容也随着增大;当频率在60 kHz—10 MHz时,相角 $\theta > -45^\circ$,薄膜表现为电阻特性,只有有限的质子会迁移到SiO₂/电极界面,因此更多的表现为SiO₂本征的电容而不是双电层电容.从电容和频率关系曲线可以看出:在1 Hz的频率下,B样品的电容略比A样品的电容大,最小的则是C样品的电容.这一电容的变化现象解释如下,纯水浸泡过的B样品中的—OH基团数目最多,因此在外电场作用下可以诱导出更多的可迁移质子,形成的双电层电容最大,未处理的A样品的电容次之,而双氧水处理过的C样品的电容最小.从中可以看出,栅介质中的质子特性对双电层效应有着极大的影响.

我们进一步研究了以该SiO₂薄膜作为栅介质的氧化物薄膜晶体管的电学性能.图3(a)为晶体管饱和区的转移特性曲线(I_{ds} - V_{gs})和对应的 $I_{ds}^{1/2}$ - V_{gs} 曲线图.从该曲线可以算出晶体管的阈值电压、电流开关比、载流子迁移率和亚阈值斜率分别为-0.46 V, 7.14×10^6 , $11.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以及 94.5 mV/decade .转移特性曲线显示了逆时针方向的洄滞现象,表明了SiO₂薄膜中的质子迁移过程根据(1)式^[15],可以得到可迁移质子数目 N 为 $11 \times 10^{13}/\text{cm}^2$,其中 ΔV_{th} 为0.24 V, C_i 为实验测得的双电层电容(为 $7.32 \text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$).

$$N = \Delta V_{th} \times C_i / e, \quad (1)$$

其中, ΔV_{th} 为正向和负向扫描转移特性曲线的阈值电压的变化, C_i 为电容, e 为电子电荷量.

图3(b)为施加不同电压扫描速率下的转移特性曲线图.随着栅极电压扫描速率的增加,转移特性曲线的洄滞逐渐增大,其中电压扫描速率依次为0.05 V/s, 0.1 V/s, 0.25 V/s, 0.5 V/s和5 V/s,相应的转移特性曲线的洄滞依次为0.23 V, 0.28 V, 0.32 V, 0.35 V和0.42 V.这一洄滞的变化规律解释如下:在外加电场的作用下,器件中的质子发生迁移,

但是质子迁移不能快速完成,随着电压扫描速率的加快,质子迁移不够充分,因此洄滞增大.由此可见, SiO₂薄膜中的质子在外电场下的迁移特性极大的影响了氧化物薄膜晶体管的电学性能.

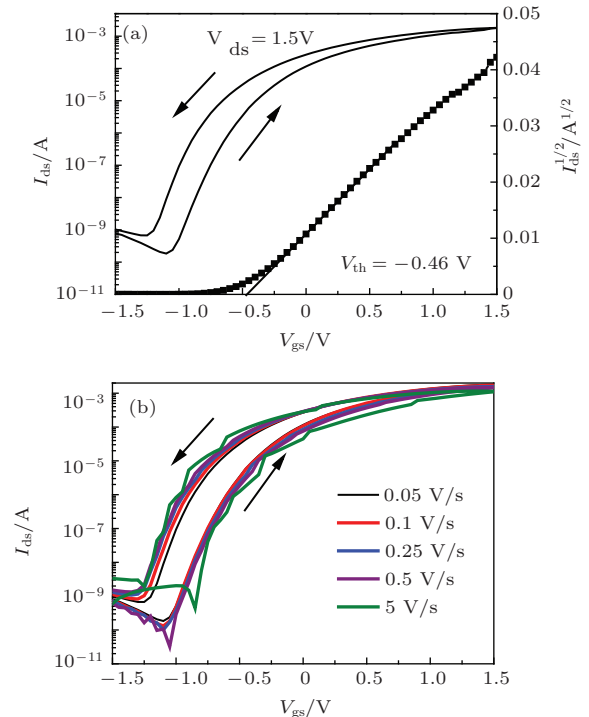


图3 (网刊彩色) (a) 晶体管转移特性曲线(I_{ds} - V_{gs})和对应的 $I_{ds}^{1/2}$ - V_{gs} 曲线; (b) 不同电压扫描速率下的转移特性曲线

在此基础上,我们也研究了IZO薄膜晶体管在施加栅极偏压应力作用下的稳定性.图4(a)所示为栅电极上施加+1 V偏压应力后的转移特性曲线随施加偏压应力时间的变化关系,施加偏压应力的时间为0—7000 s.从图中可以看出,IZO薄膜晶体管的关电流随着正偏压应力时间的延长而增大,晶体管的开启电压也随着正偏压应力时间的延长而向左偏移.值得指出的是,晶体管的开启电压在2000 s以内变化显著,而当偏压应力时间超过2000 s时,器件开启电压的变化缓慢趋于稳定.图4(b)所示为栅电极上施加-1 V偏压应力后的转移特性曲线随施加偏压应力时间的变化关系,施加偏压应力的时间为0—7000 s.从图中可以看出,IZO薄膜晶体管的关电流随着负偏压应力时间的延长而减小,晶体管的开启电压也随着负偏压应力时间的延长而向右偏移.同时值得指出的是,晶体管的开启电压在500 s以内变化显著,而当偏压应力时间超过500 s时,器件开启电压的变化缓慢趋于稳定.

图4(c)和(d)分别是IZO薄膜晶体管在栅电

极上施加正负偏压应力作用后器件阈值电压的变化 $|\Delta V_{th}|$ 随施加偏压应力时间的变化关系, 我们发现阈值电压的变化遵循了一个拉伸指数函数(stretched exponential function)关系, 拉伸指数函数关系式如下[16–18]:

$$|\Delta V_{th}| = |V_g - V_{th0}| \times \exp\{-(t/\tau)^\beta\}, \quad (2)$$

其中, ΔV_{th} 为阈值电压的变化, V_g 为施加在栅电极上的偏压应力, V_{th0} 为初始阈值电压值, τ 为弛豫时间, β 为拉伸指数函数的指数因子, τ 越小拉伸指数函数就越快达到饱和, β 越大拉伸指数函数也越快达到饱和. 在栅电极施加 +1 V 的偏压应力时, 式中的 V_g 和 V_{th0} 分别为 1 V 和 -0.37 V, 数据拟合发现 τ 和 β 分别为 5×10^7 s 和 0.127. 在栅电极施加 -1 V 的偏压应力时, 式中的 V_g 和 V_{th0} 分别为 -1

V 和 -0.20 V, 数据拟合发现 τ 和 β 分别为 1.7×10^9 s 和 0.143. 从图 4(c) 和 (d) 中可以看出, 在应力时间为 0—100 s 之间时, 随着应力时间的延长, 阈值电压的变化迅速, 随着施加偏压应力时间的进一步延长, 阈值电压逐渐趋于稳定. 这一阈值电压的变化规律可以解释如下[16–18]: 由于二氧化硅栅介质中存在大量缺陷, 迁移的质子很容易被缺陷俘获, 随着施加偏压应力时间的延长, 质子逐渐被 IZO/SiO₂ 界面处或 ITO/SiO₂ 界面处的缺陷俘获, 从而在电极中诱导出镜像电荷, 由于这种被缺陷俘获的质子很难在短时间内迁移至原始的平衡位置, 因此在栅电极上施加正偏压应力时, IZO 薄膜晶体管表现为关电流逐渐变大(如图 4(a) 所示), 而当施加负偏压应力时, 器件表现为关电流逐渐减小(如图 4(b) 所示).

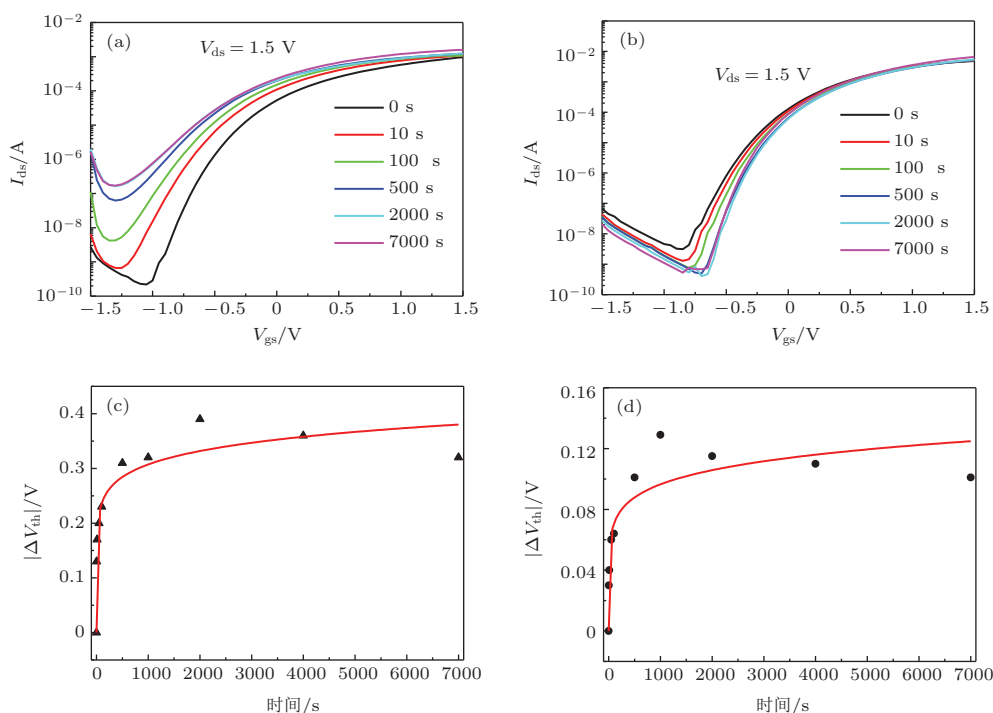


图4 (网刊彩色) (a) 转移特性曲线随施加正偏压应力时间的变化 (+1 V 偏压应力); (b) 转移特性曲线随施加负偏压应力时间的变化 (-1 V 偏压应力); (c) 阈值电压随正偏压应力时间的变化关系 (+1 V 偏压应力); (d) 阈值电压随负偏压应力时间的变化关系 (-1 V 偏压应力)

4 结 论

本文采用等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)在室温条件下制备了具有双电层效应的多孔二氧化硅(SiO₂)固体电解质薄膜, 并采用多孔SiO₂薄膜作为栅介质制作了IZO薄膜晶体管中的质子迁移效应, 得到如下研究结论: 多孔二氧化硅

(SiO₂) 固体电解质薄膜的双电层电容效应与薄膜中的—OH基团有关; 由于多孔SiO₂薄膜具有质子迁移特性, 以多孔SiO₂薄膜作为栅介质的IZO薄膜晶体管的转移特性曲线呈现出逆时针方向的洄滞现象; 进一步对薄膜晶体管的偏压稳定性进行测试, 发现晶体管的阈值电压变化遵循了拉伸指数函数(stretched exponential function)关系; 分析表明多孔SiO₂栅介质中的缺陷对质子的俘获效应极大

地影响了器件的稳定性; 对多孔 SiO₂ 栅介质中的质子迁移效应的研究, 对深入理解双电层静电耦合机理具有指导意义.

参考文献

- [1] Arai T, Morosawa N, Tokunaga K, Terai Y, Fukumoto E, Fujimori T, Sasaoka T 2011 *J. Soc. Inf. Displ.* **19** 205
- [2] Fortunato E M C, Barquinha P M C, Pimentel A C M B G, Goncalves A M F, Marques A J S, Pereira L M N, Martins R F P 2005 *Adv. Mater.* **17** 590
- [3] Xu H, Lan L F, Li M, Luo D X, Xiao P, Lin Z G, Ning H L, Peng J B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 038501 (in Chinese) [徐华, 兰林锋, 李民, 罗东向, 肖鹏, 林振国, 宁洪龙, 彭俊彪 2014 物理学报 **63** 038501]
- [4] Chen Y Y, Wang X, Cai X K, Yuan Z J, Zhu X M, Qiu D J, Wu H Z 2014 *Chin. Phys. B* **23** 026101
- [5] Hoffman R L, Norris B J, Wager J F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 733
- [6] Suresh A, Wellenius P, Dhawan A, Muth J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 123512
- [7] Ozel T, Gaur A, Rogers J A, Shim M 2005 *Nano. Lett.* **5** 905
- [8] Thiemann S, Sachnov S, Porscha S, Wasserscheid P, Zaumseil J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 13536
- [9] Zhu D M, Men C L, Cao M, Wu G D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 117305 (in Chinese) [朱德明, 门传玲, 曹敏, 吴国栋 2013 物理学报 **62** 117305]
- [10] Zhu L Q, Wu G D, Zhou Z M, Dou W, Zhang H L, Wan Q 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 043501
- [11] Guo D, Zhuo M, Zhang X, Xu C, Jiang J, Gao F, Wan Q, Li Q, Wang T 2013 *Anal. Chim. Acta* **773** 83
- [12] Guo Z J, Guo L Q, Zhu L Q, Zhu Y J 2014 *J. Mater. Sci. Technol.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2014.04.015>
- [13] Zhu L Q, Wu G D, Zhou Z M, Dou W, Zhang H L 2013 *Nanoscale* **5** 1980
- [14] Chen H S, Sun Z Y, Shao J C 2011 *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **30** 0934 (in Chinese) [陈和生, 孙振亚, 邵景昌 2011 硅酸盐通报 **30** 0934]
- [15] Jiang J 2012 *Ph. D. Dissertation* (Changsha: Hunan University) (in Chinese) [蒋杰 2012 博士学位论文 (长沙: 湖南大学)]
- [16] Liu Y R, Su J, Lai P T, Yao R H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 068501
- [17] Lee S W, Suh D S, Lee S Y, Lee Y H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 163506
- [18] Roh J, Kang C M, Kwak J, Lee C, Jung B J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 173301

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

Guo Wen-Hao¹⁾²⁾ Xiao Hui²⁾ Men Chuan-Ling^{1)†}

1) (School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

2) (Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(Received 18 September 2014; revised manuscript received 16 November 2014)

Abstract

SiO₂-based solid state electrolyte films are deposited at room temperature by using the plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique. An electric-double-layer (EDL) effect has been observed. Then, indium-zinc-oxide thin-film transistors (IZO TFTs) are fabricated by using such SiO₂ films as dielectrics in a self-assembling process through a shadow mask. The IZO films for source/drain electrodes and channel are deposited on the nanogranular SiO₂ film by RF sputtering the IZO target in an Ar ambient. Such TFTs exhibit a good performance at an ultralow operation voltage of 1.5 V, with a high field-effect mobility of 11.9 cm²/Vs, a small subthreshold swing of 94.5 mV/decade, and a large current on-off ratio of 7.14×10^6 . Effects of protons in the SiO₂-based solid state electrolyte films on the electrical performances of the IZO TFTs are also studied. It is observed that a big EDL capacitance can be obtained for SiO₂ films dipped in pure water, as a result of the fact that there are more protons in such SiO₂films. Because of the migration of protons in SiO₂ electrolytes, an anti-clockwise hysteresis is observed on the transfer curve. Moreover, a bigger hysteresis is observed at a higher gate voltage scan rate. Gate bias stressing stabilities are also studied the shifts in threshold voltage are observed to obey a stretched exponential function.

Keywords: indium zinc oxide thin-film-transistors (IZO TFTs), SiO₂-based solid electrolyte, electric-double-layer (EDL), proton characteristics

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

DOI: 10.7498/aps.64.077302

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 11474293), the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. LY14A040009), the Ningbo Natural Science Foundation of China (Grant No. 2014A610145), the National Project subject of University of Shanghai for Science and Technology of China(Grant No. 14XPM06), and the Shanghai Natural Science Foundation of China (Grant No. 13ZR1428200).

† Corresponding author. E-mail: xiaohui@nimte.ac.cn