氧化物功能薄膜材料在柔性传感器件中的应用

潘泰松¹, 廖非易¹, 姚光¹, 王宇轩², 高敏¹, 林媛^{1*}

1. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054

2. 南京电子器件研究所微波毫米波单片集成和模块电路重点实验室, 南京 210016

* 通信作者. E-mail: linyuan@uestc.edu.cn

收稿日期: 2018-04-19; 接受日期: 2018-04-27; 网络出版日期: 2018-06-06

国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB351905) 和四川省青年科技创新研究团队计划 (批准号: 2015TD0005) 资助项目

摘要 柔性传感器件因其在医疗健康、人机交互等应用中的巨大前景, 受到了广泛关注, 也是近年来的研究热点. 作为无机功能材料中的一类重要材料, 氧化物功能薄膜因其具有丰富的电子学、光学、热学、力学、磁学等方面性质已经在各种电子和光电子器件中得到了广泛的应用. 将氧化物功能薄膜应用于柔性传感器件, 有望进一步提高柔性传感器件的性能, 并为新型柔性传感器件的设计提供材料保障. 本文分析了目前氧化物功能薄膜在柔性传感器件中应用所面临的重点科学技术问题, 并介绍了近年来在基于氧化物功能薄膜的柔性传感器件所涉及的关键技术和器件应用上的研究进展.

关键词 无机功能材料, 氧化物功能薄膜, 柔性器件, 传感器件

1 引言

近年来, 以可弯曲、可拉伸、可扭曲为特点的柔性电子器件受到了各国研究机构和工业界的广泛关注^[1~8]. 2015年, 美国国防部投入7500万美元联邦预算牵头成立了名为“柔性混合电子制造创新研究所 (Flexible Hybrid Electronics Manufacturing Innovation Institute, FHEMII)”的柔性电子器件研究机构, 吸引了包括Boeing公司、Qualcomm公司、Stanford University和University of California, Berkeley等100余个著名公司和高校的积极参与. 我国也在同年启动了“可延展柔性无机光子/电子集成器件的基础研究”国家重点基础研究发展计划, 开展柔性电子器件的设计、集成与制造技术研究. 柔性电子器件在发展过程中逐渐展现出独特的优势, 也不断促使更多的研究机构和公司竞相投入相关领域的研究工作. 而在诸多种类的柔性电子器件中, 柔性传感器件是极为重要的一类器件^[9~12]. 传感器件作为信息获取来源, 是信息系统中不可或缺的一个重要组成部分. 在目前大数据、物联网等新经济产业蓬勃发展的背景下, 传感器件作为产业基础数据的源头之一, 更显得尤为重要. 能够实现与异形

引用格式: 潘泰松, 廖非易, 姚光, 等. 氧化物功能薄膜材料在柔性传感器件中的应用. 中国科学: 信息科学, 2018, 48: 635-649, doi: 10.1360/N112018-00096
Pan T S, Liao F Y, Yao G, et al. The application of functional oxide thin films in flexible sensor devices (in Chinese). Sci Sin Inform, 2018, 48: 635-649, doi: 10.1360/N112018-00096

表面 (如人体表面) 良好贴附的柔性传感器件, 在医疗健康、人机交互等应用场景下具有巨大应用前景, 有望成为柔性电子器件的引领性器件类型^[13~16]。

对于传感器件而言, 实现包括高灵敏度、高响应速度等指标在内的高性能是器件设计与制造中一个永恒的主题。而要提高这些性能, 选择具有高性能的功能材料是决定性因素之一。因此如果能在柔性传感器件中应用各种具有高稳定物理化学特性和丰富多样的电子学、光学、热学、力学、磁学等方面性质的无机功能材料, 无疑能够显著扩大柔性传感器件的性能提升空间^[17~20]。更重要的是, 经过多年产业发展, 应用于电子器件的高性能无机功能材料已形成了成熟的产业链。利用无机功能材料进行高性能柔性传感器件的设计与制造, 可以使实验室研发出的高性能柔性传感器件快速融入现有成熟产业链条, 及时发挥出其应有的社会和经济效益。然而, 将刚性无机功能材料应用于柔性传感器件时, 会出现无机功能材料的硬脆特性与柔性传感器件的柔韧特性之间的矛盾。这一矛盾会导致器件存在无法与异形表面紧密贴合、器件性能在大变形环境下不稳定甚至丧失等一系列潜在风险^[19, 21~24]。因此要实现适应动态大变形工作环境的高性能柔性无机功能材料传感器件, 需要利用无机功能材料薄膜化、器件结构力学设计优化等手段, 通过信息科学、材料科学、力学等多学科的交叉融合研究来解决无机功能材料刚性特性和柔性电子器件柔韧性要求之间的矛盾。具体而言, 可以用“薄膜化 – 力学设计 – 器件构筑”的链条将相关的重点科学技术问题归纳如下:

(1) 无机功能材料的薄膜化。无机功能材料虽然具有硬脆的力学特性, 但是当通过薄膜技术将其厚度降低到亚微米量级时, 其刚度会明显降低。因此需要通过无机功能材料的薄膜化为解决柔性无机功能材料传感器“刚柔结合”的冲突提供条件。

(2) 柔性传感器件的力学设计。柔性传感器件需要具备在大变形环境下稳定实现高性能传感的能力。需要通过建立大变形载荷作用下的性能调制机理, 形成合理且优化的薄膜器件结构力学设计, 保证器件的使用稳定性。

(3) 柔性无机功能材料传感器的整体构筑。无机功能材料器件, 特别是无机功能薄膜器件的制备往往会涉及高温沉积和光刻等工艺环节。而由于柔性传感器件所用的一些可延展柔性高分子基底材料存在不耐高温、易形变等问题, 易发生某些工艺环节与基底材料性质不兼容的问题。因此需要研究与柔性传感器件各部分材料性质相适应的制备技术以实现无机功能单元与柔性衬底的集成, 完成柔性传感器件的整体构筑。

针对以上重点科学技术问题, 近年来相继提出了一些关键技术, 极大地推动了柔性无机功能材料传感器件的发展。这些技术中, 最重要的是涉及无机功能材料薄膜化和器件整体构筑的转印 (transfer printing) 技术和可延展柔性器件结构设计。

转印技术, 是指在刚性无机基底上进行功能材料薄膜生长或进一步完成某些器件结构以后, 将其从刚性基底上剥离, 最后转印到高分子基底上的一种制备技术。这是目前大量柔性无机功能薄膜传感器制备中所使用的核心技术^[25]。这一技术的基本过程是, 使用弹性有机材料如聚二甲硅氧烷 (PDMS) 等作为印章, 通过 van der Waals 力的作用, 从施主基底上剥离经刻蚀后仅由个别锚点束缚在基底上的待转移单元, 再把取下的待转移单元印刷至受主基底 (器件柔性基底) 表面。图 1 展示了转印技术的一般流程。从技术流程的介绍中不难看出, 在剥离及印刷的两个环节中恰当的对印章、功能单元和基底三者之间的黏附力进行调控, 是决定转印过程成功与否的关键之处。在剥离时, 需要印章与待转移单元之间的黏附力大于功能单元与施主基底之间的黏附力; 而在印刷时, 则需要印章与待转移单元之间的黏附力小于功能单元与受主基底之间的黏附力。目前常用的调控黏附力方法主要有基于印章材料粘弹性特性的速率控制法^[26~28]、基于表面微结构的微结构控制法^[29~31]、基于压力控制的加载辅助法^[32]、基于温敏黏附特性的温度控制法^[33]等。

图1 (网络版彩图) 转印技术的一般工艺流程
Figure 1 (Color online) The process of transfer printing

大多数无机功能材料都是脆性材料,因此当材料中的应变达到断裂强度极限时,材料中会出现裂纹,导致器件失效。常见的无机半导体材料和氧化物陶瓷材料的断裂强度极限应变值偏小(如Si为约1%)^[34],这就要求柔性传感器件的结构设计要在满足器件的整体变形能力的同时通过力学设计优化器件中无机功能材料的应变分布。近年来,科学家们提出了多种基于力学设计的柔性器件结构设计,其中代表性的设计有波纹结构^[35~37]和岛桥结构^[38~40]等。波纹结构通过将无机功能薄膜或器件基本结构单元转印至预拉伸以后的弹性基底上后再释放基底,使无机功能薄膜或器件基本结构单元由于受力屈曲而形成可拉伸的波纹状结构,通过结构或材料的屈曲变形恢复实现延展性和柔性。通过控制基底的弹性模量、厚度或预拉伸量,可以灵活地对波纹结构的波长和波幅进行调控,从而实现对器件变形能力和薄膜应变分布的兼顾。而岛桥结构则不追求无机功能材料本身的延展性,而是通过将电路结构设计成开放式网络布局,将器件分为岛和桥两部分,岛为功能单元,桥为互连导线。岛在器件变形过程中保持相对刚性,器件的柔韧性则通过作为桥的互连导线提供。目前常用的桥结构有浮空结构^[41]和蛇形线结构^[42,43]。在浮空结构中,互连导线通常为直线形式。在构筑浮空结构时,需要依照器件的网络布局进行选择转印,使得功能单元和互连导线被转印至预拉伸的弹性基底上时功能单元与基底黏合,而导线部分则保持悬浮状态。当预应变释放后,互连导线受力屈曲形成浮空拱桥形状。当器件经受变形时,浮空的互连导线就可以通过自身的变形恢复为器件的形变提供柔韧性。而在蛇形线结构中,互连导线被设计为周期性的蛇形结构^[44~46]。由于蛇形结构通过自身的面内屈曲或面外翻转就可以实现延展性和柔性,因此在构筑具有蛇形互连导线的岛桥结构时,不需要通过预拉伸弹性基底诱导转印后蛇形线产生屈曲的方式使蛇形线具备变形能力。这使得在构筑这种岛桥结构时可以直接将蛇形互连导线贴附于未预拉伸的均匀弹性基底上,减少了在弹性基底上进行选择性转印和预拉伸这两个过程,大大简化了制备的工艺流程。在岛桥结构中,应变与器件功能单元基本隔离,大幅度减小功能单元在器件变形过程中受到的应力。而允许功能单元保持刚性,也为直接在柔性传感器件中应用商业封装芯片提供了条件。

转印工艺的应用以及多种力学结构设计的引入,已成功地实现了场效应晶体管^[47]、太阳能电池^[48]等多种电子器件的可延展柔性化。Si, GaAs等单晶薄膜以及金属薄膜的可延展柔性器件已有较多报道,在本文中不再赘述。然而,适用于传感器件的大量无机功能材料很难在常用的刚性基片上制备成完美的单晶薄膜,因此往往需要在传感器件中使用多晶薄膜来实现传感功能。多晶薄膜的晶界、缺陷和力学性能的多样性,对适用于无机薄膜传感器的转印技术提出了更高的要求。另一方面,柔性传感器件中以无机敏感材料为核心的传感单元与以半导体材料为核心的控制单元在大变形工作环境中的应变控制要求也有所不同。对于控制单元而言,要求在大变形环境下需要有效地隔离应变,将应变引入的性能波动降到最低。而对于传感单元而言,感知与形变或压力无关的信号(如温度等)时需要隔离应变以提高性能稳定性,但在感知诸如形变、压力等信号时则需要感知应变来完成相应的功能。柔性无

图 2 (网络版彩图) 具有波纹状 PZT 薄膜结构的 PZT/PDMS 压电传感器 [50]

Figure 2 (Color online) PZT devices in wavy configurations on PDMS substrates. (a) Schematic illustration of the fabrication process; (b) optical images of a pair of wavy PZT nanoribbons with electrodes on PDMS; (c) PFM hysteresis loops of a wavy PZT ribbon on PDMS and a PZT film on Si, respectively [50] ©Copyright 2011 ACS

机功能材料传感器件的组成单元对应变控制要求的多样性使得器件的结构力学设计优化和传感信号的分离和处理更为复杂和困难. 材料类型的差异和器件性能要求的差异导致在柔性无机功能材料传感器件的设计和制备中, 既需要解决柔性无机功能材料电子器件设计与制备中的共性问题, 又需要解决由传感器件本身特点所决定的特殊问题. 本文聚焦于无机功能材料中一类重要的敏感材料——氧化物功能薄膜, 将介绍近年来基于氧化物无机功能薄膜的可延展柔性传感器研究领域的一些进展.

2 基于氧化物压电薄膜的柔性传感器件

对应力应变的传感是可延展柔性传感器件的一个主要应用方向. 而压电薄膜, 尤其是氧化物压电薄膜在应力应变传感器件中发挥了重要的作用. 在现有的无机压电薄膜中, 锆钛酸铅 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, PZT) 薄膜是一种被广泛使用的具有高压电系数的压电薄膜材料, 也是率先受到关注并被用于柔性传感器件的压电薄膜材料. Qi 等 [49] 和 Feng 等 [50] 率先报道了通过将 PZT 薄膜转印至预拉伸的 PDMS 基底上形成可延展的波纹结构, 为将无机压电薄膜材料应用于可延展柔性器件进行了可行工艺方案的探索. Feng 等 [50] 提出的具体工艺如图 2(a) 所示. 首先在 Si 基底上进行 PZT 薄膜和上下电极的生长沉积, 以实现功能材料的薄膜化. 其具体步骤是, 在 Si 片上生长 600 nm 的 SiO_2 薄膜后, 相继沉积 20 nm 厚的 Ti 和 300 nm 的 Pt 作为底电极, 然后将大约 500 nm 厚的 PZT 薄膜沉积到底电极上, 再在 PZT 薄膜上面沉积分别为 10 nm 和 150 nm 厚的 Cr/Au 薄膜作为顶电极. 经过多次光刻和刻蚀, 使基底上的薄膜层形成中间为细长梁, 两端带有正方形锚点图案的哑铃型形状. 在完成材料薄膜化过程以后, 通过湿刻的方法对作为牺牲层的 SiO_2 薄膜进行刻蚀. 为了保证剥离的成功率, 需要通过控制刻蚀速率使细长梁下面的 SiO_2 薄膜刚好完全被刻蚀掉时, 两端的正方形图案位置中心部分剩余部分 SiO_2 薄膜作为锚点, 使得整个薄膜结构仅依靠锚点固定于 Si 基片上. 完成刻蚀以后, 使用 PDMS 印章即可将所

图3 (网络版彩图) 基于PZT薄膜的柔性能量收集器件^[51]

Figure 3 (Color online) Device with PZT thin film on PDMS substrates. (a) Exploded-view schematic illustration of the device; (b) optical images of the as-fabricated device; (c) the photograph of the device cointegrated with a microbattery and rectifier, mounted on the bovine lung; (d) the schematic of the five-layer stacked device^[51] ©Copyright 2014 PNAS

制备的PZT/电极结构单元整体从Si基底上剥离. 实现结构单元的剥离后, 先将器件的PDMS弹性基底通过加热膨胀的方式实现器件基底的预拉伸, 再将剥离下来的PZT压电功能单元用印章转移到预拉伸的PDMS基底上. 预拉伸的基底冷却收缩后, 其表面的PZT形成如图2(b)所示的波纹结构. 图2(c)展示了利用压电力显微镜(PFM)得到的转印前在Si基底上的PZT薄膜和转印至PDMS基底形成波纹状结构的PZT薄膜的电滞回线表征结果. 结果表明, 在形成了波纹状结构以后, PZT薄膜的电学性质基本保持稳定, 说明利用波纹状结构进行基于氧化物压电薄膜的柔性传感器件是可行的.

在此基础上, Rogers等^[51]和Feng等^[52]制备了基于PZT薄膜的柔性能量收集器件, 通过对动态应变的感知实现对微能量的收集. 图3(a)和(b)分别给出了器件结构示意图和实物照片. 如图3(c)所示, 将器件贴附于动物器官上时, 可实现机械能到电能的转换, 用于植入式器件的能源供给. 当这些器件被贴附于牛、羊、猪等活体动物的心脏、肺等器官表面时, 在心脏的正常搏动或者肺的呼吸过程中, 单层器件的输出峰值电压可以达到 $2\sim 4$ V, 平均输出功率约 $0.12 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. 该器件还如图3(d)所示通过多层堆叠的方式进一步增大其输出峰值电压和平均功率. 测试结果表明, 在进行5层堆叠后, 器件平均输出功率可以达到 $1.2 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, 可以满足心脏起搏器等植入器件的供电要求.

值得注意的是, 在可延展柔性的压电功能器件中, 器件的力学结构设计会起到非常重要的作用. 与控制器件或温度等其他信息传感器件只需要尽可能地隔离应变有所不同, 压电功能器件需要感知所贴附的物体的应变, 同时又必须满足无机功能薄膜不会发生断裂的要求. 因此, 如何在实现应变有效传递的同时将应变控制在薄膜断裂极限之内, 是可延展柔性压电功能器件在器件结构设计时需要考虑的首要问题. 薄膜厚度、材料的机械性能、预拉伸的程度等都是设计中的重要参数.

3 基于 VO_2 薄膜的柔性传感器件

当氧化物功能材料具有特定晶格结构和电子结构时, 可以观察到材料的电子学性质和光学性质会

在某一温度点 (通常被称为相变点) 发生突变, 并在相变点两侧温度区间呈现具有明显差异. 这被称为氧化物功能材料的热驱动金属-绝缘相变 (metal-insulator transition, MIT) 效应^[53,54]. 具有 MIT 效应的氧化物功能材料在开关器件、红外传感成像等领域已经得到广泛的应用^[55~58]. 二氧化钒 (VO_2) 是一种极为典型的 MIT 材料, 在相变点两侧的电阻差异可达 10^5 倍^[59]. 由于 VO_2 薄膜的相变点较为接近室温, 因此相变点两侧巨大的电阻差异导致 VO_2 薄膜在室温下具有较高的电阻温度系数 (TCR), 非常适合用于作为温度传感器件中的敏感材料. 近期, Lin 等^[60~63] 对以 VO_2 薄膜作为敏感材料的柔性传感器件进行了较为系统的研究, 以下对相关工作进行介绍.

对于基于 VO_2 薄膜的柔性传感器件而言, 首要的工作是要实现 VO_2 薄膜的生长与转印. 在 Lin 等^[60] 的研究中, 采用了一种化学溶液沉积法——高分子辅助沉积法在 SiO_2/Si 基底上实现了高质量 VO_2 薄膜的生长. 在生长后的转印过程中注意到, 直接采用与转印 PZT 压电薄膜等氧化物功能薄膜相同的转印方法进行 VO_2 薄膜的剥离和转印, 极易发生薄膜在从生长基底上剥离时破碎的情况. 究其原因, 一方面是由于化学方法所制备的 VO_2 薄膜为多晶薄膜, 薄膜中存在较多的晶界和缺陷, 导致 VO_2 薄膜具有较小的断裂强度极限. 而当采用速率控制法等方法进行转印时, 印章会对 VO_2 薄膜施加面外方向的压应力, 此时由于 Poisson 效应的作用, VO_2 薄膜的面内方向上会同时产生拉伸应力, 从而对薄膜造成破坏. 另一方面是 Si 和 VO_2 两种材料的热膨胀系数失配较大, 在 SiO_2/Si 基底上高温生长的 VO_2 薄膜会存在由基底带来的较大的残余应力. 当 VO_2 薄膜与基片分离时, 薄膜中的残余应力会在分离处突然释放, 造成薄膜中出现不均匀的残余应力分布. 为了解决这些问题, 需要在转印之前在 VO_2 薄膜上涂覆一层聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等材料作为保护层. 涂覆的保护层既可以减小印章引入的面内拉伸应力, 又可以对剥离过程中薄膜的不均匀残余应力产生缓冲作用. 除此之外, 也可考虑通过使用如温度控制法等其他转印方法进行薄膜转印. 在温度控制的转印方法中, 可选取热释放胶带等本身具有温敏宽幅可调黏附性特性的材料作为印章. 这类材料在室温下本身就具有较强的粘性, 无需像速度控制法一样施加压力以确保薄膜与印章间良好贴附, 因此可以大大减小引入薄膜中的面内拉伸应力.

Lin 等^[61] 在成功实现 VO_2 薄膜转移的基础上, 对 VO_2/PDMS 结构的应变与电子学性能的关联性进行了一定探索. 在实验中, 将厚度为 130 nm 的 VO_2 薄膜成功地从 SiO_2/Si 衬底上剥离后, 转印到 PDMS 基底上形成了 VO_2/PDMS 的柔性结构. 通过对 PDMS 基底加热的方法, 对基底引入不同拉伸应变并在 300 K 至 370 K 温度区间对 VO_2 薄膜的电阻进行了相变特性测试. 结果表明, 拉伸应变对 VO_2 薄膜的相变点位置等 MIT 特性有明显的调控作用. 在转印之前, VO_2 薄膜绝缘态至金属态转变温度为 360 K, 金属态至绝缘态转变温度为 328 K. 通过施加拉伸应变, 可以在约 7 K 和 5 K 的范围内分别对绝缘-金属转变和金属-绝缘转变温度点进行调控. 此外, 由于基底的热膨胀系数和弹性模量可以通过改变 PDMS 基底的成分配比进行变化, 可以进一步通过 PDMS 基底成分配比的调节对 VO_2 薄膜的 MIT 特性对应变的响应敏感度等进行调控.

以 VO_2/PDMS 结构为核心, Lin 等^[62,63] 设计并制备了一系列柔性传感器件, 如柔性呼吸传感器、柔性温度-脉搏传感器等. 这些传感器在对拉伸应变、震动、温度等信号的感知性能方面, 如响应速度、灵敏度等, 可与同类型的刚性无机器件相比拟; 而作为柔性器件, 又具有可良好贴附, 反复产生形变时可靠性高等优点.

VO_2 薄膜具有很高的电阻温度系数. 在硅基底上生长的 VO_2 薄膜电阻温度系数可以达到 $5\%/^{\circ}\text{C}$, 转印后的 VO_2 薄膜其电阻温度系数有少量下降, 但仍在 $1\%\sim 3\%/^{\circ}\text{C}$ 范围内, 比常用的金属型温度传感器高一个数量级. 因此利用 VO_2 薄膜电阻对温度变化高度敏感的特性, 可以实现高灵敏度的温度传感. 基于 VO_2 薄膜的这一特性, Lin 等^[62] 设计了一种基于 $\text{PI}/\text{VO}_2/\text{PDMS}$ 结构的柔性呼吸传感器.

图 4 (网络版彩图) 基于 VO_2 薄膜的柔性呼吸传感器^[62]

Figure 4 (Color online) Flexible breath sensor with VO_2 thin film. (a) Schematic illustration of the fabrication process; (b) optical images of the as-fabricated device; (c) resistance changes at different environment temperatures (upper panel) and different air flow (lower panel)^[62] @Copyright 2017 IOP

传感器在自然贴合鼻孔处后, 通过检测鼻孔处呼吸气流形成的温度变化来监测呼吸过程, 实现对呼吸的实时监测. 其制备工艺和实物照片分别如图 4(a) 和 (b) 所示. 在器件的制备过程中, 使用热释放胶带代替 PDMS 作为印章材料, 通过改变温度来调节转印过程中各界面的黏附性, 避免了使用 PDMS 时可能引入过大面内压力的问题, 提高了器件的制备成功率. 如图 4(c) 所示的对不同环境温度和不同呼吸强度下长时间呼吸监测结果表明, 该柔性呼吸传感器对正常呼吸中呼气和吸气过程响应时间均小于 0.5 s, 具有高灵敏度和高稳定性. 同时为了保证大变形环境下传感器工作的稳定性, 在该传感器的结构设计中对外界应变进行了有效隔离, 以避免身体运动等因素对呼吸监测的干扰.

氧化物功能材料具有非常丰富的物理性质, 一种氧化物功能材料就可能具有多种传感特性. 这就为利用单一材料实现多种信号传感, 从而有效提高器件集成度、降低器件复杂度创造了条件. 针对人体生理体征监测的两大主要传感需求——应变传感和温度传感, Lin 等^[63] 设计并制备了一种基于 VO_2 薄膜的柔性温度-应变复合传感器件. 在该传感器件的设计中, 受蜘蛛足对微应力感应原理的启发, 通过在 VO_2 薄膜上通过施加可控的拉伸应力预先形成横向和纵向的锯齿状裂缝, 通过裂缝在受应变作用时产生移动导致的电阻变化实现对应变的高灵敏感知. 当 VO_2 薄膜中出现锯齿状裂缝结构时, 整个 VO_2 薄膜相当于多块碎片像拼图一样拼接而成, 如图 5(a) 所示. 当传感器件受到拉伸应变时, 薄

图 5 (网络版彩图) 基于 VO₂ 薄膜的柔性应变 - 温度复合传感器^[63]

Figure 5 (Color online) Flexible temperature-mechanical dual-parameter sensor with VO₂ thin film. (a) The schematic illustration of the change of electrical conductance with nano-cracks in the VO₂ thin film when applying strain on the *x*-axis and *y*-axis; (b) exploded-view schematic illustration and optical images of the device; (c) the measured and fitting result of the electrical resistance response to the strain; (d) the recorded resistance variations during 10000 cycles of bending-releasing at a frequency of 5 Hz with the maximum bending strain of 0.1%^[63] ©Copyright 2017 IEEE

膜拼图经历了断裂 - 连接 - 再断裂的过程, 由于 PDMS 基底具有正 Poisson 比, 器件在横向出现拉伸形变的同时, 在纵向会在 VO₂ 薄膜碎片上产生压缩应变. 此时因横向拉伸作用而逐渐分离的 VO₂ 薄膜碎片会在边缘处重新连接. 当进一步随着碎片间的间隙宽度增大, 新形成的通路又逐步断开, VO₂ 薄膜电阻随器件的拉伸增大而不断上升. 当拉伸应变增大到碎片间的间隙宽度比 VO₂ 薄膜的所有裂纹高度都大时, 所有新形成的通路都断开, 整个 VO₂ 薄膜电导为零, 电阻变为无限大. 反之, 当器件在横向上出现压缩形变时, VO₂ 薄膜中该方向上原本距离几乎为零的锯齿状裂纹间隙进一步重合, 导电性增加; 而此时在纵向上的锯齿状裂纹间隙变大, 导电性基本不变, 导致整个 VO₂ 薄膜电阻逐渐变小. 直到持续压缩至 VO₂ 薄膜的所有裂纹间隙几乎全部重合时, VO₂ 薄膜电阻保持基本不变的状态. 这一机理同样适用了纵向出现拉伸或压缩形变时. 因此为了使器件在横向和纵向具有各向同性的应变响应特性, 需要在器件制备时同时在 VO₂ 薄膜的横向和纵向均形成锯齿状裂纹. 而由于 VO₂ 薄膜本身具有高电阻温度系数特性, 因此对传感器的温度传感而言, 可以直接通过分析电阻信号的变化而得到.

从柔性温度 - 应变复合传感器的工作机理介绍可以看出, 实现复合传感的难点一是如何在制备过程中形成恰当的薄膜锯齿状裂缝, 二是如何从单一的电阻变化信息中提取出应变和温度两种传感信号. 图 5(b) 给出了传感器的结构示意图及其实物照片. 利用高分子辅助沉积法在 SiO₂/Si 衬底上完成厚度为 100 nm 的 VO₂ 薄膜生长并将 VO₂ 薄膜转移至 PDMS 基底后, 通过在 PDMS 基底上施加横向和纵向拉伸应力的方法, 使 VO₂ 薄膜中形成横向和纵向的锯齿状裂缝. 随后将 VO₂/PDMS 结构覆

图6 基于 VO_2 薄膜的柔性温度-应变传感器所采集信号的信号处理

Figure 6 The signal processing of flexible temperature-mechanical dual-parameter sensor with VO_2 thin film. (a) The frequency spectrum of the recorded signal of the device after fast Fourier transformation; (b) the frequency spectrum corresponding to the body temperature signal; (c) the body temperature signal and pulse signal obtained by signal processing

盖到沉积好 Au 电极的 PET 薄膜上, 即可完成器件的制备. 在制备过程中, 关键是对形成锯齿状裂纹的拉伸应变需要进行恰当的控制, 使 VO_2 薄膜在出现裂纹的同时仍然具有导电性. 在完成器件制备后, 首先对器件的应变传感性能和温度传感性能分别进行了测试.

测试结果表明, 在 $0\sim 40^\circ\text{C}$ 的温度区间, 器件的电阻温度系数为 $-5.04\text{ k}\Omega/\text{K}$, 能够对 0.1 K 的温差做出准确响应. 根据标定的电阻-温度关系, 柔性温度-应变传感器可以对环境温度进行直接测量, 其对热源和冷源刺激的响应都在 0.5 s 内. 传感器对 $0\sim 0.1\%$ 应变的应变响应系数达到了 400 以上. 如图 5(c) 所示基于对 VO_2 薄膜锯齿状裂纹结构对应变的响应原理建立的理论模型与实际测得的器件电阻-应变曲线的比较也说明, VO_2 薄膜碎片的断裂-连接-再断裂模型能够解释传感器的应变响应过程. 通过反复弯曲和释放器件, 对柔性温度-应变复合传感器应变响应的可重复性进行了循环实验. 如图 5(d) 所示, 在 10000 次循环后, 柔性温度-应变传感器仍然能对弯曲应变做出良好的响应, 证明了所制备的柔性温度-应变传感器对应变响应具有良好的稳定性和长期可重复性.

在实际应用场景中, 柔性温度-应变复合传感器可用于对人体体表温度和脉搏信号的同时监测. 但对于这种复合传感器而言, 体表温度和脉搏信号实际上是被转化为一个耦合的电阻信号, 因此需要经过信号处理将二者分离. 如图 6(a) 所示, 通过对采集到的信号进行频谱分析, 可以发现体表温度信号是如图 6(b) 所示的一个信号频率不固定的低频信号; 而脉搏信号相对体表温度信号而言, 是幅值较高的高频信号. 因此通过低通滤波, 可以得到频率低于 1 Hz 的体表温度信号, 再经过快速 Fourier 逆变换 (inverse fast Fourier transform, IFFT) 得到柔性温度-应变传感器对体表温度响应的电阻变化曲线, 通过标定的电阻-温度关系可获得体表温度信号. 类似的, 通过高通滤波, 得到脉搏的频率信号, 再通过 IFFT 即可得到柔性温度-应变传感器对脉搏响应的电阻变化曲线. 因此, 通过简单的数据处理, 就可以利用对柔性温度-应变复合传感器电阻变化的分析实现了对体表温度和脉搏的实时监测. 如图 6(c) 所示, 当将该传感器贴附于手腕处后, 通过对电阻变化信号的分析, 可以得

到较为稳定的体温信号, 同时也能够精确检测到脉搏主波 (percussion wave)、潮波 (tidal wave) 和重搏波 (diastolic wave), 具有很高的准确度.

通过以上工作, 已经初步展现出了 VO_2 薄膜在应变及温度传感方面的柔性器件中具有诱人而独特的应用优势. 然而, VO_2 薄膜为代表的具有 MIT 相变效应的氧化物功能材料还具有很多丰富而独特的物理特性, 如电致相变、光致相变等, 尚待被应用于柔性传感器件中. 如何更好地针对这类氧化物功能材料的物理特性开发能够发挥其独特优势的柔性传感器件, 使这类氧化物功能材料在柔性传感器件中能起到不可替代的作用, 仍是一个值得深入思考和研究的课题.

4 基于半导体/氧化物异质结的柔性传感器件

异质结结构, 特别是由半导体和功能氧化物所构成的异质结, 在包括传感器件在内的光电子和微电子器件中扮演了关键的角色. 当将异质结结构应用于柔性传感器件时, 异质结的电子学特性和光电特性在大变形的工作环境下会出现什么变化, 对应的传感器件是否还能正常工作, 是迫切需要研究和总结的问题. 对于异质结而言, 其性能与异质结界面的能带结构密切相关. 而异结界面的能带结构又和构成异质结的材料本身的能带结构有紧密的联系. 因此异质结中的半导体等材料的能带结构在柔性器件结构中是否会受到应变的作用, 是将异质结应用于柔性传感器件时首先面对的问题. 针对这一问题, Feng 等^[64] 对在 PDMS 基底上由薄膜屈曲形成的波浪状 GaAs 薄膜能带结构与应变关联性进行了研究. 他们通过将 GaAs 薄膜转印到预拉伸的 PDMS 基底上形成波纹结构, 在 GaAs 薄膜中引入了连续变化的应变分布. 通过对薄膜进行微区光致发光光谱表征, 获得了具有不同应变的微区的能带信息. 实验结果表明, 当形成具有连续变化应变的波纹状 GaAs 薄膜时, GaAs 薄膜中不同微区的能带结构与微区对应的应变存在非常明显的关联. GaAs 薄膜的带隙宽度沿波纹结构的波峰 (张应变区域) 到波谷 (压应变区域) 会呈现逐渐连续增大的变化趋势. 他们进一步通过理论计算, 对通过波纹结构进行 GaAs 薄膜能带结构的调控建立了相应的理论模型.

在此基础上, Lin 等^[65] 对由硅薄膜和氧化铟锡 (ITO) 薄膜所构成的 Si/ITO 异质结在弯曲形变下的能带结构变化展开了较为系统的研究, 并揭示了基于该异质结制备的柔性光电传感器件的性能与宏观弯曲形变的关联性. 柔性 Si/ITO 异质结的制备工艺流程如图 7(a) 所示. 利用溅射方法在绝缘体上硅 (SOI) 的表面沉积 ITO 薄膜形成 Si/ITO 异质结结构后, 将异质结结构转印至沉积有 ITO 薄膜电极和 Au 薄膜电极的 PET 基底上, 即可完成柔性 Si/ITO 异质结的构筑.

完成器件制备后, 首先在弯曲形变下测试了异质结在不同光波长下的 I-V 特性. 测试结果表明, 在 405~808 nm 的光波长范围内, 弯曲应变对异质结的 I-V 特性均表现出了明显的调控作用. 当异质结弯曲半径达到 3 cm 时, 异质结的 I-V 特性出现了明显的从 Schottky 接触向 Ohm 接触的转变, 说明弯曲应变对异质结的界面势垒高度起到了调控作用. 由于异质结中的 ITO 为多晶态, 应变对能带的效应相对可以忽略, 因此可以认为弯曲过程中的势垒变化主要是由 Si 的能带结构变化引起的. 如图 7(b) 通过在 Si 的能带模型中分别引入考虑沿 [100] 方向和 [010][001] 方向应变的修正项, 可以从理论上很好地解释这种应变与势垒高度之间的关联性. 结合有限元分析得到的薄膜中应变值, 可以计算出不同弯曲半径下势垒高度的变化值. 如图 7(c) 所示, 将理论计算值与分别利用 I-V 数据和光电转化效率 (IPCE) 数据分析得到的势垒变化实验值相比较, 可以看出理论计算值与实验值吻合良好, 证明了理论解释的有效性.

进一步对基于该异质结制备的光电传感器的光电响应特性进行的测试表明, 弯曲应变所带来的异质结势垒变化, 会对异质结的光电响应特性产生明显的调控作用. 当不断缩小异质结的弯曲半径以使

图 7 (网络版彩图) 基于 Si/ITO 异质结的柔性光电传感器^[65]

Figure 7 (Color online) Flexible photodetector based on ITO/Si heterojunction. (a) Schematic illustration of the fabrication process; (b) schematic released degeneracy of the Si conduction band under elastic uniaxial strain and the conduction band split of silicon; (c) the barrier height of the bent ITO/Si heterojunction versus its bending radius. The spherical represent theoretical barrier height. The red and green crosses represent the experimental barrier height calculated from the I-V curves and IPCE curves, respectively; (d) the response and recovery time of the flat photodetector and the one with a bending radius of 3 cm^[65] @Copyright 2018 Royal Society of Chemistry

薄膜中具有更大的应变时, 异质结的光响应特性、光探测率和线性动态范围等光电探测器件指标均较未弯曲时发生明显的变化. 如图 7(d) 所示, 在施加弯曲应变后, 异质结的光电响应速度得到显著提高; 弯曲应变也使得光响应特性与偏压的关系更趋于线性, 光探测率和线性动态范围能够在不同偏压条件下更为稳定. 这表明, 对于基于半导体/氧化物异质结的柔性传感器件而言, 异质结中的应变对异质结的能带结构有着明显的调控作用, 进而明显影响器件的传感性能. 利用宏观应力-能带结构-电子学性能之间的耦合, 通过机械应变的引入实现材料的能带工程, 可以有效地调控具有异质结结构的柔性传感器件性能.

5 总结和展望

氧化物功能薄膜作为一类具有丰富物理性质的功能材料, 已经被广泛用于各种刚性传感器件中, 发挥着不可替代的作用. 将氧化物功能薄膜应用于新兴的柔性传感器件中, 不仅可以有效地提高器件性能、扩展器件功能, 而且可以使柔性传感器件能够借力已然较为成熟的氧化物功能薄膜产业链条实

现更快速的发展. 由于柔性传感器件具有会出现大变形的特点, 当氧化物功能薄膜应用于新兴的柔性传感器件时, 在制备工艺、器件结构设计、器件性能调控等方面都具有与刚性传感器件不同的要求. 这就需要从材料制备、器件构筑、性能优化等方面充分考虑大变形环境的背景, 提出相应的解决方法来保证氧化物功能薄膜在柔性传感器件中能够充分发挥其多样而独特的物理性质.

通过本文对目前已报道的氧化物压电薄膜、 VO_2 薄膜、半导体/氧化物薄膜异质结等若干典型氧化物功能薄膜及其异质结在柔性传感器件中应用的简要介绍可以看出, 目前在利用转印工艺等手段解决氧化物功能薄膜从无机生长基底剥离转移至柔性基底的基础上, 通过在器件设计与构筑中应用具有良好力学设计的器件结构与应变耦合策略, 已经能够实现一些同时具备较高性能的应变、压力、温度、光电探测等传感特性和在大变形下稳定工作能力的柔性传感器件. 与此同时, 柔性传感器件所具有的可施加大形变的特点, 又增加了传感器件的设计优化维度. 利用机械形变作用, 可以有效地通过引入的应变对半导体/氧化物异质结的界面能带结构进行调控, 进而对器件的光电传感性能进行优化. 而利用弹性基底可进行预拉伸的特点, 可以使氧化物功能薄膜具有在刚性结构中难以实现的锯齿状裂缝结构, 从而实现柔性应变-温度复合传感器件.

但目前氧化物功能薄膜在柔性传感器件中的应用种类和方式相较于氧化物功能薄膜本身所能提供的电子学、光学、热学、力学、磁学性质而言, 仍比较偏少. 限制氧化物功能薄膜在柔性传感器件中进一步应用的因素, 首先是受制于氧化物功能薄膜生长对基底材料的要求与转印工艺对牺牲层要求的冲突; 其次是由于很多氧化物功能薄膜而言, 其在大形变环境下的应变-性能关联性尚不是特别清楚; 最后是由于氧化物功能薄膜硬脆的力学特性, 在柔性传感器件的设计中有时难以兼顾器件的大变形能力与氧化物功能薄膜的可靠性. 而要解决这些问题, 需要信息科学、材料科学、力学等多学科协同研究, 从可转印的氧化物功能薄膜材料到针对氧化物功能薄膜特有性质的新型柔性器件构筑方法的全链条高度展开工作.

参考文献

- 1 Cheng T, Zhang Y, Lai W Y, et al. Stretchable thin-film electrodes for flexible electronics with high deformability and stretchability. *Adv Mater*, 2015, 27: 3349–3376
- 2 Liao C Z, Zhang M, Yao M Y, et al. Flexible organic electronics in biology: materials and devices. *Adv Mater*, 2015, 27: 7493–7527
- 3 Liu W, Song M S, Kong B, et al. Flexible and stretchable energy storage: recent advances and future perspectives. *Adv Mater*, 2017, 29: 1603436
- 4 Fan F R, Tang W, Wang Z L. Flexible nanogenerators for energy harvesting and self-powered electronics. *Adv Mater*, 2016, 28: 4283–4305
- 5 Bao Z N, Chen X D. Flexible and stretchable devices. *Adv Mater*, 2016, 28: 4177–4179
- 6 Lin S T, Yuk H, Zhang T, et al. Stretchable hydrogel electronics and devices. *Adv Mater*, 2016, 28: 4497–4508
- 7 Yan C Y, Kang W B, Wang J X, et al. Stretchable and wearable electrochromic devices. *ACS Nano*, 2014, 8: 316–322
- 8 Kim D H, Rogers J A. Stretchable electronics: materials strategies and devices. *Adv Mater*, 2008, 20: 4887–4892
- 9 Pang C, Lee C, Suh K Y. Recent advances in flexible sensors for wearable and implantable devices. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130: 1429–1441
- 10 Trung T Q, Lee N E. Flexible and stretchable physical sensor integrated platforms for wearable human-activity monitoring and personal healthcare. *Adv Mater*, 2016, 28: 4338–4372
- 11 Segev-Bar M, Haick H. Flexible sensors based on nanoparticles. *ACS Nano*, 2013, 7: 8366–8378
- 12 Kim D H, Lu N S, Ma R, et al. Epidermal electronics. *Science*, 2011, 333: 838–843
- 13 Takei K, Honda W, Harada S, et al. Toward flexible and wearable human-interactive health-monitoring devices. *Adv Healthcare Mater*, 2015, 4: 487–500
- 14 Zang Y P, Zhang F J, Di C A, et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care

- applications. *Mater Horiz*, 2015, 2: 140–156
- 15 Kim J, Lee M, Shim H J, et al. Stretchable silicon nanoribbon electronics for skin prosthesis. *Nat Commun*, 2014, 5: 5747
 - 16 Yamada T, Hayamizu Y, Yamamoto Y, et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for human-motion detection. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 296–301
 - 17 Kim D H, Lu N S, Ghaffari R, et al. Inorganic semiconductor nanomaterials for flexible and stretchable bio-integrated electronics. *NPG Asia Mater*, 2012, 4: 15
 - 18 Liu Z, Xu J, Chen D, et al. Flexible electronics based on inorganic nanowires. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 161–192
 - 19 Rogers J A, Someya T, Huang Y G. Materials and mechanics for stretchable electronics. *Science*, 2010, 327: 1603–1607
 - 20 Sun Y G, Rogers J A. Inorganic semiconductors for flexible electronics. *Adv Mater*, 2007, 19: 1897–1916
 - 21 Song J, Jiang H Q, Huang Y S, et al. Mechanics of stretchable inorganic electronic materials. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2009, 27: 1107–1125
 - 22 Song J Z, Feng X, Huang Y G. Mechanics and thermal management of stretchable inorganic electronics. *Nat Sci Rev*, 2016, 3: 128–143
 - 23 Suo Z G. Mechanics of stretchable electronics and soft machines. *MRS Bull*, 2012, 37: 218–225
 - 24 Khang D Y, Rogers J A, Lee H H. Mechanical buckling: mechanics, metrology, and stretchable electronics. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 1526–1536
 - 25 Carlson A, Bowen A M, Huang Y G, et al. Transfer printing techniques for materials assembly and micro/nanodevice fabrication. *Adv Mater*, 2012, 24: 5284–5318
 - 26 Meitl M A, Zhu Z T, Kumar V, et al. Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp. *Nat Mater*, 2006, 5: 33–38
 - 27 Feng X, Meitl M A, Bowen A M, et al. Competing fracture in kinetically controlled transfer printing. *Langmuir*, 2007, 23: 12555–12560
 - 28 Kim T H, Carlson A, Ahn J H, et al. Kinetically controlled, adhesiveless transfer printing using microstructured stamps. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 113502
 - 29 Kim S, Wu J A, Carlson A, et al. Microstructured elastomeric surfaces with reversible adhesion and examples of their use in deterministic assembly by transfer printing. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 17095–17100
 - 30 Wu J, Kim S, Chen W Q, et al. Mechanics of reversible adhesion. *Soft Matter*, 2011, 7: 8657–8662
 - 31 Huang Y, Zheng N, Cheng Z G, et al. Direct laser writing-based programmable transfer printing via bioinspired shape memory reversible adhesive. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 35628–35633
 - 32 Carlson A, Kim-Lee H J, Wu J, et al. Shear-enhanced adhesiveless transfer printing for use in deterministic materials assembly. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 264104
 - 33 Yan Z C, Pan T S, Xue M M, et al. Thermal release transfer printing for stretchable conformal bioelectronics. *Adv Sci*, 2017, 4: 1700251
 - 34 Kim D H, Ahn J H, Choi W M, et al. Stretchable and foldable silicon integrated circuits. *Science*, 2008, 320: 507–511
 - 35 Khang D Y, Jiang H Q, Huang Y, et al. A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates. *Science*, 2006, 311: 208–212
 - 36 Sun Y G, Choi W M, Jiang H Q, et al. Controlled buckling of semiconductor nanoribbons for stretchable electronics. *Nat Nanotech*, 2006, 1: 201–207
 - 37 Sun Y G, Kumar V, Adesida I, et al. Buckled and wavy ribbons of GaAs for high-performance electronics on elastomeric substrates. *Adv Mater*, 2006, 18: 2857–2862
 - 38 Mohan A M V, Kim N H, Gu Y, et al. Merging of thin- and thick-film fabrication technologies: toward soft stretchable “island-bridge” devices. *Adv Mater Technol*, 2017, 2: 1600284
 - 39 Xu S, Zhang Y H, Jia L, et al. Soft microfluidic assemblies of sensors, circuits, and radios for the skin. *Science*, 2014, 344: 70–74
 - 40 Xu R X, Lee J W, Pan T S, et al. Designing thin, ultrastretchable electronics with stacked circuits and elastomeric encapsulation materials. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1604545
 - 41 Kim D H, Song J, Choi W M, et al. From the cover: materials and noncoplanar mesh designs for integrated circuits with linear elastic responses to extreme mechanical deformations. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 18675–18680
 - 42 Ko H C, Shin G, Wang S, et al. Curvilinear electronics formed using silicon membrane circuits and elastomeric transfer

- elements. *Small*, 2009, 5: 2703–2709
- 43 Kim D H, Xiao J, Song J, et al. Stretchable, curvilinear electronics based on inorganic materials. *Adv Mater*, 2010, 22: 2108–2124
- 44 Jones J, Lacour S P, Wagner S, et al. Stretchable wavy metal interconnects. *J Vacuum Sci Tech A-Vacuum Surfs Films*, 2004, 22: 1723–1725
- 45 Lacour S P, Jones J, Wagner S, et al. Stretchable interconnects for elastic electronic surfaces. *Proc IEEE*, 2005, 93: 1459–1467
- 46 Lacour S P, Wagner S, Huang Z, et al. Stretchable gold conductors on elastomeric substrates. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 2404–2406
- 47 Lee K J, Motala M J, Meitl M A, et al. Large-area, selective transfer of microstructured silicon: a printing-based approach to high-performance thin-film transistors supported on flexible substrates. *Adv Mater*, 2005, 17: 2332–2336
- 48 Lee C H, Kim D R, Zheng X L. Transfer printing methods for flexible thin film solar cells: basic concepts and working principles. *ACS Nano*, 2014, 8: 8746–8756
- 49 Qi Y, Kim J, Nguyen T D, et al. Enhanced piezoelectricity and stretchability in energy harvesting devices fabricated from buckled pzt ribbons. *Nano Lett*, 2011, 11: 1331–1336
- 50 Feng X, Yang B D, Liu Y, et al. Stretchable ferroelectric nanoribbons with wavy configurations on elastomeric substrates. *ACS Nano*, 2011, 5: 3326–3332
- 51 Dagdeviren C, Yang B D, Su Y, et al. Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 1927–1932
- 52 Lu B W, Chen Y, Ou D P, et al. Ultra-flexible piezoelectric devices integrated with heart to harvest the biomechanical energy. *Sci Rep*, 2015, 5: 16065
- 53 Imada M, Fujimori A, Tokura Y. Metal-insulator transitions. *Rev Mod Phys*, 1998, 70: 1039–1263
- 54 Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K. Band theory and mott insulators: hubbard-u instead of stoner-i. *Phys Rev B*, 1991, 44: 943–954
- 55 Yang Z, Ko C, Ramanathan S. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions. *Annu Rev Mater Res*, 2011, 41: 337–367
- 56 Lee D, Lee J, Song K, et al. Sharpened VO₂ phase transition via controlled release of epitaxial strain. *Nano Lett*, 2017, 17: 5614–5619
- 57 Kumar R T R, Karunakaran B, Mangalaraj D, et al. Pulsed laser deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors. *Sens Actuators A-Phys*, 2003, 107: 62–67
- 58 Choi H S, Ahn J S, Jung J H, et al. Mid-infrared properties of a VO₂ film near the metal-insulator transition. *Phys Rev B*, 1996, 54: 4621–4628
- 59 Ladd L A, Paul W. Optical and transport properties of high quality crystals of V₂O₄ near the metallic transition temperature. *Solid State Commun*, 1969, 7: 425–428
- 60 Liang W Z, Gao M, Lu C, et al. Enhanced metal-insulator transition performance in scalable vanadium dioxide thin films prepared using a moisture-assisted chemical solution approach. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 8341–8348
- 61 Liao F Y, Yan Z C, Liang W Z, et al. Tuning the metal-insulator transition of vanadium dioxide thin films using a stretchable structure. *J Alloys Compd*, 2017, 705: 468–474
- 62 Liao F Y, Zhu Z, Yan Z C, et al. Ultrafast response flexible breath sensor based on vanadium dioxide. *J Breath Res*, 2017, 11: 036002
- 63 Liao F Y, Lu C, Yao G, et al. Ultrasensitive flexible temperature-mechanical dual-parameter sensor based on vanadium dioxide films. *IEEE Electron Device Lett*, 2017, 38: 1128–1131
- 64 Wang Y X, Chen Y, Li H C, et al. Buckling-based method for measuring the strain-photonic coupling effect of GaAs nanoribbons. *ACS Nano*, 2016, 10: 8199–8206
- 65 Yao G, Pan T S, Yan Z C, et al. Tailoring the energy band in flexible photodetector based on transferred ITO/Si heterojunction via interface engineering. *Nanoscale*, 2018, 10: 3893–3903

The application of functional oxide thin films in flexible sensor devices

Taisong PAN¹, Feiyi LIAO¹, Guang YAO¹, Yuxuan WANG², Min GAO¹ & Yuan LIN^{1*}

1. *State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;*

2. *Science and Technology on Monolithic Integrated Circuits and Modules Laboratory, Nanjing Electronic Devices Institute, Nanjing 210016, China*

* Corresponding author. E-mail: linyuan@uestc.edu.cn

Abstract With promising applications in healthcare and human-machine interaction, flexible sensor devices have drawn much attention and have been intensively studied in recent years. Meanwhile, functional oxide thin films, as one key family of inorganic functional materials, have been widely used in the electronic and optoelectronic devices because of their rich electronic, optical, thermal, and mechanical properties. Their application in flexible sensor devices is expected to pave the way for high-performance devices and the design of novel devices. In this review, the key scientific and technical issues that need to be solved to promote the application of functional oxide thin films in flexible sensor devices are summarized and recent research progress in this field is discussed.

Keywords inorganic functional materials, functional oxide thin film, flexible device, sensor device

Taisong PAN was born in 1987. He received the Ph.D. degree in microelectronics and solid-state electronics from the University of Electronic Science and Technology of China in 2016. Currently, he is an assistant professor at the University of Electronic Science and Technology of China. His research interests include flexible/stretchable sensors, reconfigurable electronic devices, and deformable microwave components.

Min GAO was born in 1983. She received the Ph.D. degree in physics from the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, in 2011. Currently, she is an associate professor at the University of Electronic Science and Technology of China. Her research interests include thermal transport in oxide thin films, multifunctional oxides, and flexible inorganic electronic devices.

Yuan LIN was born in 1973. She received the Ph.D. degree in physics from the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences in 1999. Currently, she is a professor at the University of Electronic Science and Technology of China. Her main research interests are the development of various thin films (such as ferroelectric oxides, strongly correlated oxides, and other oxides) for applications in electronic devices.