

前沿领域综述

基于石墨烯的半导体光电器件研究进展*

尹伟红 韩勤[†] 杨晓红

(中国科学院半导体研究所, 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083)

(2012年6月5日收到; 2012年7月3日收到修改稿)

石墨烯自从被发现以来, 由于其零带隙、低电导率、常温下的高电子迁移率及量子霍尔效应和独特的光吸收等优良特性, 引发了世界各国科研人员的重视, 研究人员对其物理性质及应用的研究越来越多并且进展迅速. 本文以光纤通信用光电器件中的探测器、调制器为主, 综述了石墨烯在光电探测器、调制器以及超快锁模激光器和用于发光二极管、触摸屏透明导电薄膜等方面的应用.

关键词: 石墨烯, 光电探测器, 调制器, 半导体光电器件

PACS: 85.60.-q, 81.05.ue, 85.60.Gz

1 引言

1 引言

碳元素是人类接触得最早的元素之一, 也是人类利用得最早的元素之一, 作为碳的同素异形体之一的石墨也被人们熟知与研究. 石墨烯 (Graphene), 即单层石墨, 碳原子排列与石墨的单原子层雷同, 是碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形, 呈蜂巢晶格 (honeycomb crystal lattice) 排列的单层二维晶体^[1]. 理论上, 石墨烯的研究已经有 60 多年的历史, 但是由于 Landau, Peierls 等研究者指出二维晶体是热力学不稳定, 不能单独存在的, 石墨烯一直被视为一种理论上的材料, 直到 2004 年, Novoselov 和 Geim 的团队用微机械剥离法制备出室温下存在的石墨烯, 掀起了石墨烯研究的热潮^[1-4].

近年来, 石墨烯的材料制备, 转移, 表征以及在半导体, 化学等功能器件上的应用的一系列研究相继展开, 进展迅速. 由于石墨烯独特的零带隙能带结构, 室温下电子的超高迁移率 (高于 $15,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 近弹道运输的电子性质,

低于铜和银的电阻率 ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), 高导热性等特点, 从晶体管, 化学传感器到纳米机电器件, 复合材料等领域有着很大的应用潜力; 由于其独特的光吸收特性, 石墨烯在光电器件上的应用逐渐被人们发觉, 并被认为是极具潜力的应用方向之一. 本文以石墨烯在光电探测器、调制器等光纤通信组件上的应用为主, 综述了石墨烯在半导体光电器件方面的最新研究进展.

2 石墨烯的基本性质

2.1 电子能带结构与性质

单层石墨烯的能带结构可以用紧束缚模型计算得到, 如图 1 所示^[4], 其原胞包含两个等价的碳原子, 晶格键长度 0.142 nm , 晶体薄膜的厚度约 0.335 nm , 是构成零维或三维石墨材料的基本单元.

这种特殊的晶体结构导致了石墨烯的独特电子能带结构, 如图 1(b) 所示. 第一布里渊区的六个顶点为费米点 (也称狄拉克点或 K 点), 导带和价带

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB933503)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2012AA012202) 和国家自然科学基金 (批准号: 61274069, 61176053, 61021003) 资助的课题.

[†] E-mail: hanqin@semi.ac.cn

关于狄拉克点对称, 因此在纯净的石墨烯中, 电子和空穴具有相同的性质. 在狄拉克点附近, 电子的能量与波矢成线性色散关系, 即

$$E = V_F P = V_F \hbar k, \quad (1)$$

其中, V_F 为费米速度, 大小约为光速的 $1/300$, k 为波矢. 这与介质中的光学或声学声子类似, 因此, K 点附近电子由于受到周围对称晶格势场的影响, 载流子的有效静质量为零, 费米速度接近光速 (为光速的 $1/300$), 呈现出相对论特性. 所以 K 点附近的电子性质应该用狄拉克方程进行描述而不能用薛定谔方程来描述了. 报导的石墨烯中载流子的迁移率最高超过 $200,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [5], 纯净石墨烯中电子的平均自由程达亚微米量级, 近似为弹道输运, 这在制作高速器件上有着诱人的潜力.

2.2 光学特性

悬浮单层石墨烯的光透过率 T 可以通过菲涅

耳公式推导出来, 即 [6]

$$T = (1 + 0.5\pi\alpha)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 97.7\%, \quad (2)$$

其中, $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) = G_0/(\pi\epsilon_0 c) \approx 1/137$, 是精细结构常数 [6]. 在可见光波段, 石墨烯仅反射小于 0.1% 的光, 因此, 单层石墨烯 (single layer graphene, SLG) 可以吸收大约 2.3% 的垂直入射光, 且吸收光的波长范围覆盖了可见和红外光, 在 $300\text{--}2500 \text{ nm}$ 吸收光谱平坦, 双层石墨烯在紫外区 (约 270 nm 处) 有吸收峰, 这主要是由于带间杂化产生的 van Hove 奇点的存在, 也可能与多体效应有关 [7]. 在少数层石墨烯 (FLG) 中, 可以认为每一层都是受到邻近层极小扰动的二维电子气, 在光学上等效为几乎互相没有作用的单层石墨烯 (SLG) 的叠加. 图 2 所示, 为单双层石墨烯的光吸收现象 [6]. 当光能量足够强时, 电子跃迁的速率大于带间弛豫速率, 电子吸收的光子能量对应的激发态以下的能态都被填满, 同时价带上的空穴也填满了价带顶, 吸收过程达到饱和.

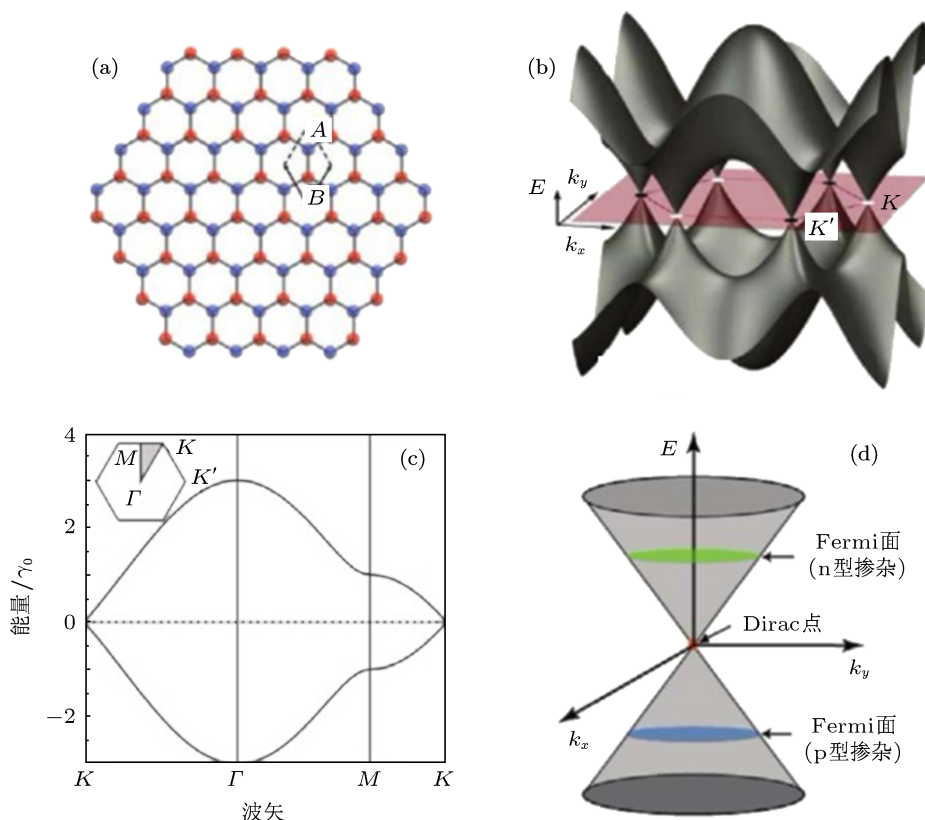
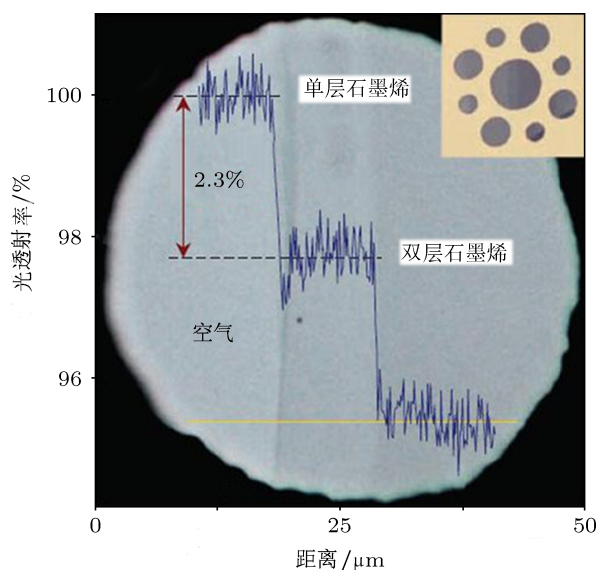


图 1 (a) 石墨烯晶体结构示意图 (A 和 B 用不同的颜色标记表示两套等价的子晶格); (b) 石墨烯的三维能带结构; (c) 石墨烯在布里渊区高对称性方向的二维能带结构; (d) 狄拉克点附近的能带结构和费米面随掺杂移动的示意图 [4]

图2 不同层数石墨烯的透射光谱^[6]

2.3 制备与转移定位

石墨烯最早是用微机械剥离石墨的方法制备出来的^[3]. 这种方法制备出来的石墨烯具有良好的晶格结构和电学特性, 很适合于实验室基础研究. 但是由于这种方法具有偶然性, 制备出的石墨烯尺寸小且产量低, 很难满足大规模商用需求. 因此, 科学家们不懈的探索大规模制备石墨烯的方法, 目前已有几种较为成熟的方法, 如: 化学气相沉积法 (CVD), SiC 外延生长法, 液相剥离法和氧化石墨还原法等^[1,8,9]. 制备完成以后, 可以通过光学显微镜观察结合拉曼光谱或者原子力显微镜等方法确定石墨烯具体层数.

制备出的石墨烯, 若想用于器件的制备上, 一个基础步骤就是石墨烯在所需要衬底上的转移与定位. Reina 等人报道了从 SiO₂/Si 到其他衬底上的单层和少数层石墨烯的转移^[10], 他们将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 旋涂在沉积有石墨烯的硅衬底上, 通过 NaOH 水溶液部分腐蚀 SiO₂ 将 PMMA/Graphene 薄膜与衬底分离, 然后将 PMMA/Graphene 薄膜置于目标衬底上, 最终用丙酮溶解 PMMA. 此外, 也有科学家尝试干法转移少数层石墨烯^[11]、通过溅射金属一层一层转移石墨烯^[12]等方法. 对于液相剥离等发方法制备的石墨烯悬浮液则可以通过旋涂、自组织吸附^[13]等手段来实现转移. 对于 CVD 方法生长的石墨烯, 可以借助 PMMA 等聚合物通过腐蚀衬底的方式来实现转移^[14-16]. 这些方法为器件的制备提供了多种尝试的途径.

3 基于石墨烯的光电器件

作为材料界的新秀, 自石墨烯成功制备并被证明在室温下可以稳定存在以来, 科学家们对它的研究最开始集中在其本身的物理化学性质以及电子学的应用^[17,18]. IBM 已经研制出以碳化硅为衬底的截止频率达 100 GHz 的晶体管^[18], 而石墨烯在集成电路上的应用也已初步研究并实现^[19]. 近几年, 石墨烯的独特光学吸收特性, 高度透明, 低电阻率等特性逐渐被人们重视并应用到了光电器件上, 包括光电探测器, 调制器, 发光二极管、光伏器件的透明电极以及超快锁模激光器中的可饱和吸收体等.

3.1 光电探测器

石墨烯光电探测器 (graphene photodetectors, GPD) 易于硅基集成, 由于石墨烯的零带隙而具有很宽的频率探测范围, 没有传统探测器的“长波限制”. 另外, GPD 还具有高速特性, 这是源于其室温下载流子的迁移率比普通半导体材料高出一个量级, 以载流子的饱和速度计算, 由载流子渡越时间决定的带宽达 1.5 THz, 已经不是限制 GPD 带宽的主要因素^[20].

传统的光电探测器的基本原理很简单, 给 pn 结或者 pin 结施加一个反向偏压, 当能量高于半导体吸收层带隙的入射光照射在耗尽区时, 光被吸收并产生光生载流子, 光生电子空穴对在外加电场的作用下分离很快到达两侧电极, 从而产生光电流达到探测光信号的目的. 2008 年, 日本 Ryzhii 等人提出石墨烯纳米带光电晶体管的理论模型^[21,22]. 以石墨烯为有源区的光电探测器的光电流产生机理与传统的探测器有所不同, 且具体的光电流产生机理至今尚未形成统一认识: 有人认为它依靠金属电极和石墨烯接触界面附近的内建电场 (类似金属半导体接触) 来分离光生载流子^[23,24]; 另外也有研究表明由于光激发产生的热载流子导致光热电效应, 从而产生热电流^[25-27]. IBM 托马斯·沃森研究中心 (Thomas J. Watson research centre) 的 Xia 等人采用扫描光电流成像 (photocurrent imaging) 的方法, 利用 FET 结构的器件对金属石墨烯 (metal-graphene, MG) 接触的光电流产生机理做了探究^[24,28], 研究指出光电流的产生与金属石墨烯接触界面处由于功函数不同引起的能

带弯曲有关, 并且通过施加栅压改变费米能级的位置可以控制光生电流的大小和方向, 如图 3(a) 所示.

基于上述金属石墨烯接触可产生光电流的认识, 2009 年, Xia 等利用机械剥离的石墨烯制备出了第一个石墨烯光电探测器^[20]. 如图 3(b) 所示.

他们采用 1—3 层的石墨烯为有源区, 以热氧化 300 nm 二氧化硅的硅片为衬底, 制作上共面波导传输线的源漏电极接触形成 GPD 结构. 通过暗电流和光电流测试得到图 3(c) 所示 I - V 曲线, 可以看出, 在光照下总电流有明显的偏移, 表明此器件可用于光探测, 并且在无外加源漏电压时也有可观的光电流产生. 图 3(d) 显示了相对光响应依赖于光

调制频率的关系, 可以看出, 除去由于测试设备探头引入的 1 dB 左右的衰退, 在 40 GHz 的调制频率下, 光响应并无衰退现象, 测试还得到了 0.5 mA/W 的响应度. 研究指出 GPD 带宽主要受 RC 时间常数的限制, 并且提出石墨烯探测器的理论带宽可高于 500 GHz^[20], 预示了石墨烯探测器的研究价值与潜力.

图 3 所述 GPD 金属石墨烯接触附近有效的探测区域只有约 0.2 μm , 为了增加有效的光探测区域, 进而增加光探测率, 2010 年 Mueller 等在此基础上提出了改进的不对称叉指电极 (metal-graphene-metal, MGM) 结构的石墨烯探测器, 如图 4(a) 所示^[29].

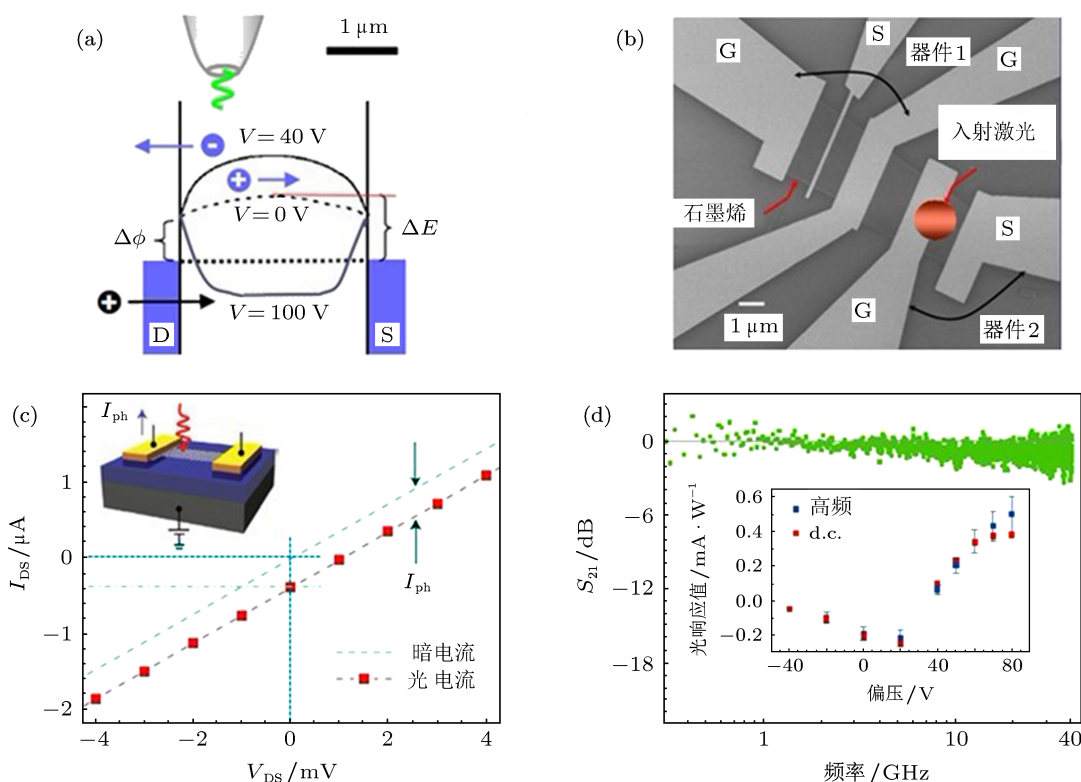


图 3 (a) M-G 接触光电流产生机理^[24]; (b) GPD 的 SEM 图像; (c) 有无光照下的 GPD 的 I - V 特性曲线; (d) 80 V 偏压下相对光响应与光调制频率的依赖关系^[20]

图 3 所述 GPD 在两个电极附近均有光照时, 由于相同的金属接触产生大小相等方向相反的内电场, 会导致等大反向的光电流, 使得总光电流为零. 图 4 采用不对称电极结构 (钛、钼), 使无源漏偏压时净光电流不为零. 图 4(a) 为无源漏偏压时的总光电流与栅压的关系, 可以看出 -15 V 栅压时的响应电流最高, 在此栅压下进一步进行 I - P 及高频特性测试, 得到图 4(c), (d). 得到了 1.5 mA/W

的探测率, 16 GHz 的 3 dB 带宽, 限制带宽的因素为 RC 时间常数, 这里带宽较小是因为所用石墨烯尺寸较大 (6 $\mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ 的有源区), 导致了较大电容. 此 GPD 还应用到实际的 10 Gbps 的光学数据链路中进行测试, 得到了清晰的眼图, 表明 GPD 可以应用于无差错光学数据传输. 在外加源漏偏压时, 得到了最大光响应 6.1 mA/W.

石墨烯光电探测器的探测率相比于传统三五

组探测器而言还是很小,除了对称电极导致零源电压下光电流为零之外,还存在以下几点原因:1)光吸收效率低,单层石墨烯只有2.3%的吸收率.2)只有很小的一个区域对光生载流子的分离有贡献,光生载流子的提取困难.为了增加光吸收,文献[30,31]提供了两种增加光吸收的两个方法,如图5(a)所示.

在金属接触附近制作等离子子纳米结构(plasmonic nanostructures),利用表面等离子激元与入射光能量的耦合提高吸收效率.表面等离子激元(surface plasmon polaritons, SPPs)是由光和金属表面电子相互作用引起的一种电磁波模式,它既具有光子学的速度,又具有电子学的尺度,能够在亚波长结构中对光进行约束和操控,被喻为目前最有希望的纳米集成光子器件的信息载体.入射光被吸收以后有效的转化为等离子电浆震子(plasmonic oscillations),可以有效增强局部电场,此过程可以被看作是只在近场区域存在的消逝光子的产生过程.等离子子纳米结构的作用是将入射电磁能量直接引导至pn结区域,增强入射光的吸收.这种结构的探测效率可以比普通的提高20倍,如图5(b)

所示,通过改变纳米结构的形状和尺寸还可以实现波长和偏振的选择,如图6所示.

与此相似,Liu等应用与此类似的结构将石墨烯应用于多色探测上[32].此外,为了增加光的吸收量,Kim等还提出了波导集成的石墨烯探测器[31],如图7所示.

波导与石墨烯的集成方式有两种,如图7(a),(d)所示,(a)采用直接耦合方法,石墨烯被六方氮化硼(hBN)包围以保障最大迁移率,石墨烯下方为半腐蚀硅,上方为多晶硅,这样可以减少光场泄漏且石墨烯位于光场最强的部位,可以增加光的吸收.文献[13]比较了此结构与目前广泛应用的消逝波导结构锗探测器(Ge-PD),想要达到相同的吸收光量,器件长度需要是其1.2倍.(b)采用消逝波耦合,石墨烯位于波导的上方,通过石墨烯上方多晶硅引起折射率的变化将光的模式引入石墨烯层,但由于石墨烯并不是位于光场最强的部位,而使得消逝波耦合结构的GPD想要达到广泛应用的锗探测器的吸收光量需做到其长度的3.5倍,为了减小器件尺寸,可以通过增加石墨烯的层数来增加入射光的吸收量.

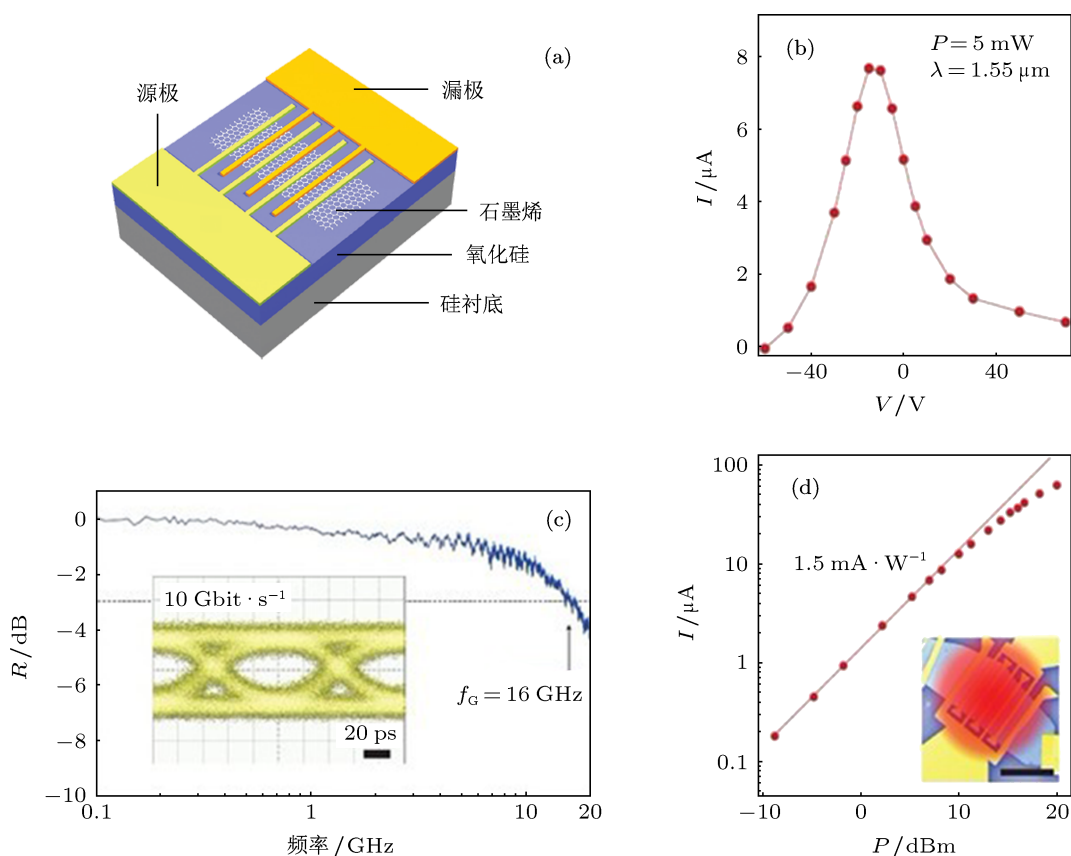


图4 (a)MSM 结构 GPD; (b)无源电压时的光电流响应与栅压的依赖关系(测试激光直径 $5\ \mu\text{m}$, 入射功率 $5\ \text{mW}$); (c) R - f 曲线及眼图; (d) $-15\ \text{V}$ 栅压下的 I - P 响应 [29]

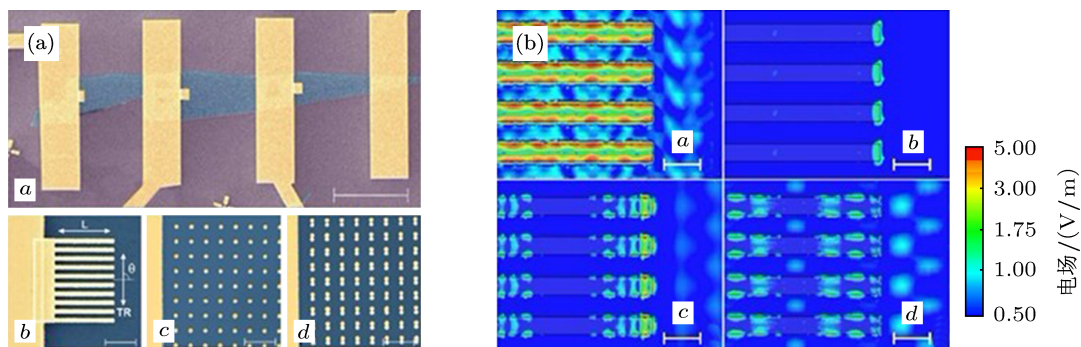


图5 (a) 不同形状的 SPP 增强结构的 MG 接触; (b) 不同尺寸纳米结构的波长和偏振选择性 (a, c 为 TR(横向) 偏振, 偏振方向垂直于栅条, b, d 为 L 偏振)^[30]

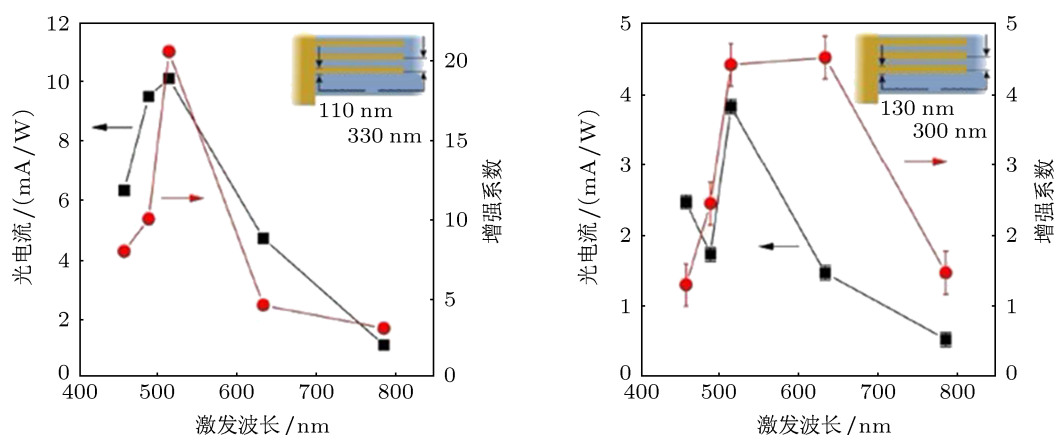


图6 两种不同条宽纳米结构的光电流响应及增强系数^[30]

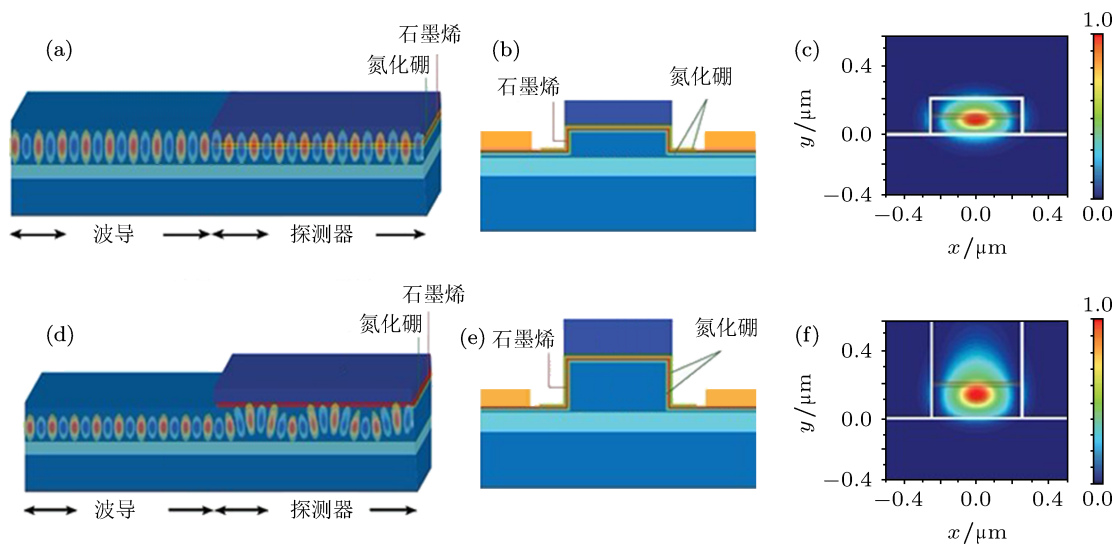


图7 波导结构的石墨烯探测器 (a) 直接耦合; (d) 消逝场耦合结构 (左侧为波导结构, 右侧为探测器); (b), (e) 分别为两者的截面图; (c), (f) 为两者的光场分布情况 (颜色变化表示光场分布情况)^[31]

石墨烯中光电流的产生机理至今尚未形成统一认识, Wang 等通过实验测量了金属石墨烯探测器中光电流随温度的变化, 指出热电效应导致的光电流在光响应中占主要地位^[25]. 他们通过图 8(a) 所示的实验装置, 得到了图 8(b) 的结果, 结果显示电流响应与温度近似呈线性关系, Wang 认为零 K 时的电流偏移量为光电效应的光电流组分, 这种线性的依赖关系与热电流

$$I_{te} = -\frac{(S_g - S_m)\Delta T}{R_g + 2R_c + R_m} = -\frac{W}{L}K_g\Delta T \text{ 相符, 其中}$$

因子 K_g 近似于温度呈线性关系.

关于石墨烯中热在流传输与热电流的研究越来越多, 除了对金属石墨烯接触处的光电流机制研究之外, 最近有研究者通过对石墨烯形成的 pn 结处光电流产生机理进行的研究, 指出热载流子传输和载流子倍增也可能在光响应中占据主导地位^[26,27,33]. Sun 等指出电学测量的速度限制和连续波激励的作用下, 电子温度 T_e 和晶格温度 T_l 相当, 这使人们无法分辨光电流是受内建电场还是光热电效应的主导, 也无法确定热载流子传输和可能存在的载流子倍增效应对高速器件的影响. 为此, Sun 等通过制作背栅和顶栅的双栅石墨烯器件, 利用超快激光抽运-探测技术 (ultrafast pump-probe technology) 主要对石墨烯形成的 pn 结处的光电流产生情况进行了探究. 研究表明, 光电流由光激发后热载流子的温差电效应导致的热电流与内建电场效应导致的光生电流共同组成, 两者成分的多少则由栅电压与 pn 结处的具体参数决定^[33].

目前, 对于石墨烯基的光电探测器的研究还处于初始阶段, 光电流的具体产生机理尚未统一, 继续明确光电流的产生机理, 以及随着载流子迁移率, 有源区的厚度和激光脉冲的宽度, 环境温度等条件的影响, 光电效应和热电效应产生的光电流的量化

机理等方面也有待于进一步的研究. 提高探测器的响应速度与探测效率是石墨烯在高速探测器应用方面研究的重要方向与最终目的.

3.2 调制器

光调制器在光纤通信中对光信号的调制起着至关重要的作用, 它是通过电压或电场的变化来调控输出光的吸收率、折射率、相位或振幅的器件. 它依据各种不同形式的电光、声光、磁光效应、量子阱 Stark 效应和载流子色散效应等, 调控光发射机发出的光信号的振幅和状态, 再进入光纤进行传播. 在未来的光通信中集成化, 高速化, 小型化的光调制器是必不可少的. 目前, 硅基电吸收调制器由于较弱的电光特性尺寸较大; 锗与其他化合物半导体调制器难于硅基集成; 它们的调制光谱范围通常比较窄^[31]. 石墨烯由于其零带隙可以吸收很宽频率范围的光, 加之其高迁移率等特性, 在光调制器上可以充分发挥其优势^[34-36].

2011 年, Liu 等首次制备出了调制器原型器件^[35]. 其三维结构与光场分布图如图 9(a), (b) 所示.

他们在硅波导上平铺一层单层石墨烯, 中间用氧化铝隔开, 波导是掺杂的并通过薄层的硅与电极相连. 它通过外加偏压控制费米能级的高度来控制光的吸收与透射, 如图 9(c) 所示, 只有费米能级位于阈值正负 $h\nu_0/2$ 之间时, 才可以有光吸收, 其他情况透射. 这样以石墨烯作为吸收介质的调制器可以达到 $0.1 \text{ dB}\mu\text{m}^{-1}$ 的调制深度, 调制光谱范围可以达到 $1.35\text{--}1.60\mu\text{m}$, 并且只有 $25 \mu\text{m}^2$ 的有源区, 是目前尺寸最小的调制器. 最近, 他们又提出了利用双层石墨烯作为有源区的波导光调制器, 采用一种类似 p-绝缘层-n 的结构, 直接利用石墨烯代替硅与金属电极形成接触, 如图 10 所示.

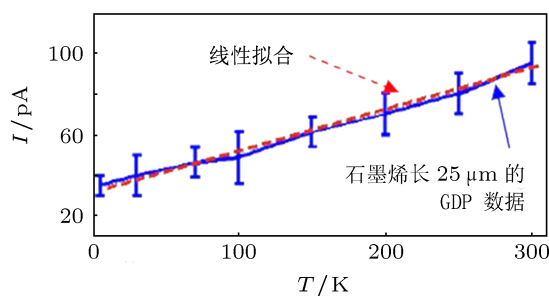
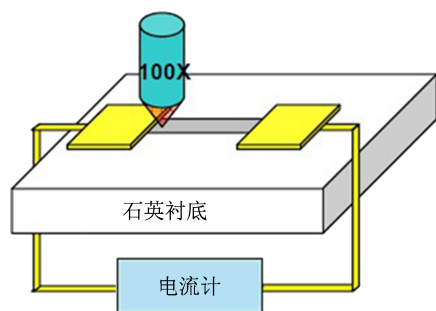


图 8 热电流测试装置与结果^[25]

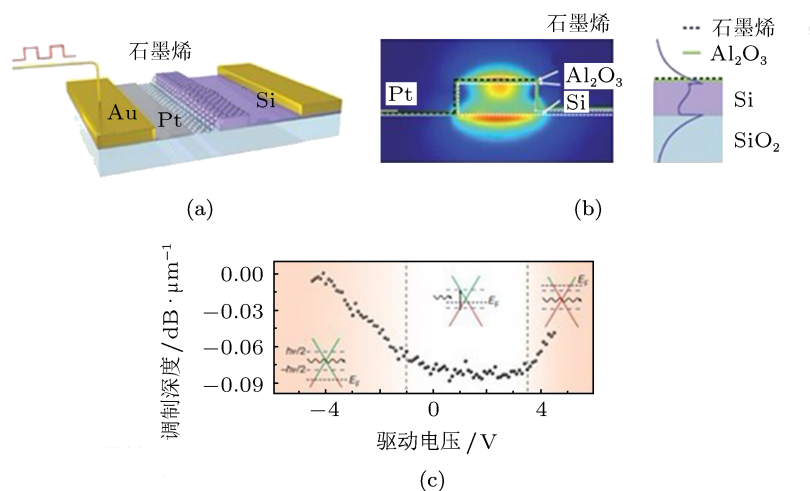


图9 (a) 器件三维示意图; (b) 光场分布 (左) 及截面图 (右), 结构自下而上为氧化硅, 硅波导, 氧化铝介质层和石墨烯层; (c) 不同驱动电压下的静态电光响应 [35]

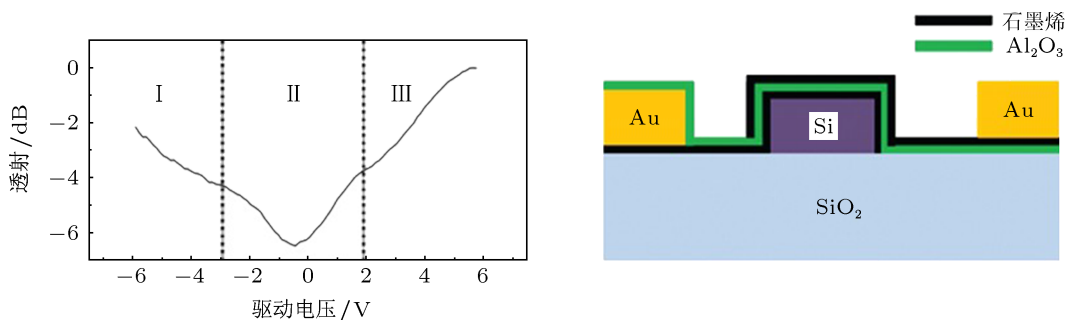


图10 双层石墨烯光调制器 [36]

这样既可以增加光的吸收又减小了插入损耗, 制得了 $0.16 \text{ dB}\mu\text{m}^{-1}$ 调制深度, 1 GHz 响应带宽的光调制器 [36].

以上集成波导结构的调制器达到了很高的调制速率, 同时小尺寸的波导结构也限制了其应用范围. 尤其需要很低插入损耗的自由空间的应用, 比如高 Q 值激光谐振腔中的振幅调制. 针对此问题, Lee 等首次制备出了基于单层石墨烯的反射式平面调制器 [37]. 如图 11 所示.

该调制器制作在蓝宝石衬底上, 以单层 CVD 生长石墨烯为有源区 (直径 $100 \mu\text{m}$ 的圆形), 通过两个电极之间加电压来改变石墨烯中费米能级的位置和合理设计石墨烯与银之间的 Ta_2O_5 绝缘介质的厚度达到光调制的目的, 它可实现 1 Hz — 100 MHz 的频率调制. 这一大尺寸 (有源区 $> 7850 \mu\text{m}^2$) 器件的报道为其在在激光器和有源干涉仪等光电器件上的应用提出了可能性. 背电极的银同时起到高反射率反射镜的作用, 石墨烯

与银之间的 Ta_2O_5 绝缘介质的厚度直接影响了石墨烯的费米能级位置, 进而影响光吸收的情况, 它可以作为一个设计的自由度来根据实际需要设计其具体尺寸 [37].

在光互联中, 需要小尺寸, 高速宽带, 低插入损耗以及高调制深度的光调制器, 目前石墨烯光调制器的原型器件虽然取得了重要进展, 但其调制速率仍然受到限制, 这主要是由于器件串联电阻导致的 RC 时间常数的限制, 高的串联电阻主要是由于石墨烯与电极接触形成的, 因此, 寻找减小石墨烯金属接触电阻的有效途径有望进一步提高石墨烯光调制器的速率. 此外, 类似波导集成探测器的设计, 将石墨烯置于波导结构中光场最强的部位也可以达到增加器件调制深度的目的, 可以采用两层以上的石墨烯作为有源区来增加光吸收. 这样优化以后, 理论预期器件 3 dB 带宽可以达到 55 GHz [31], 与最新报道的硅基电吸收调制器相当 [27].

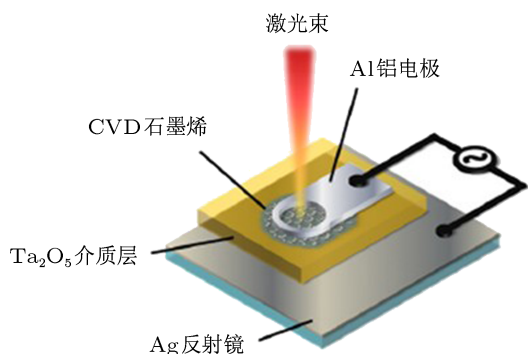


图 11 平面反射型调制器结构 [37]

3.3 超快锁模光纤激光器中的可饱和吸收体

可以产生超短激光脉冲的激光光源是材料加工, 医学, 光纤通信, 电路制造等领域的重要组件. 很多超快脉冲激光器都采用了锁模技术, 目前的主流技术是基于半导体的可饱和吸收体镜 [38]. 被动锁模光纤激光器就是基于可饱和吸收体的非线性

光学吸收特性使腔内脉冲相位锁定, 实现相干叠加, 并对脉冲进行压缩、整形输出超短脉冲激光, 如图 12(a) 所示 [39].

对于非线性材料的关键要求是响应时间快, 非线性强, 波长范围宽, 光损耗低, 易于光学系统集成等. 如前所述, 石墨烯能带的线性色散和高饱和吸收的泡利不相容原理结合, 使其成为有效的可饱和吸收体 [39,40]. 图 12(b) 可以看出, 随着泵浦功率增加, 明显呈现出饱和吸收迹象. 而图 12(d) 显示了成功输出 50.3 ns 的脉冲序列.

对于石墨烯超快光纤锁模激光器, 石墨烯如何精确的放置在光纤尾端是一个很重要的问题, 除了上述“转移定位”部分提到的方法可以尝试之外, 文献 [40] 中提出了一种转移之后精确放置的方法, 图 12(c) 示意了将此类薄片转移到光纤芯上的过程. 利用 PMMA/graphene foil 与光纤之间的水层 (water layer) 来移动薄膜, 石墨烯器件集成最终是通过利用显微操纵器来精确对准纤芯以及 PMMA 层的溶解来实现的.

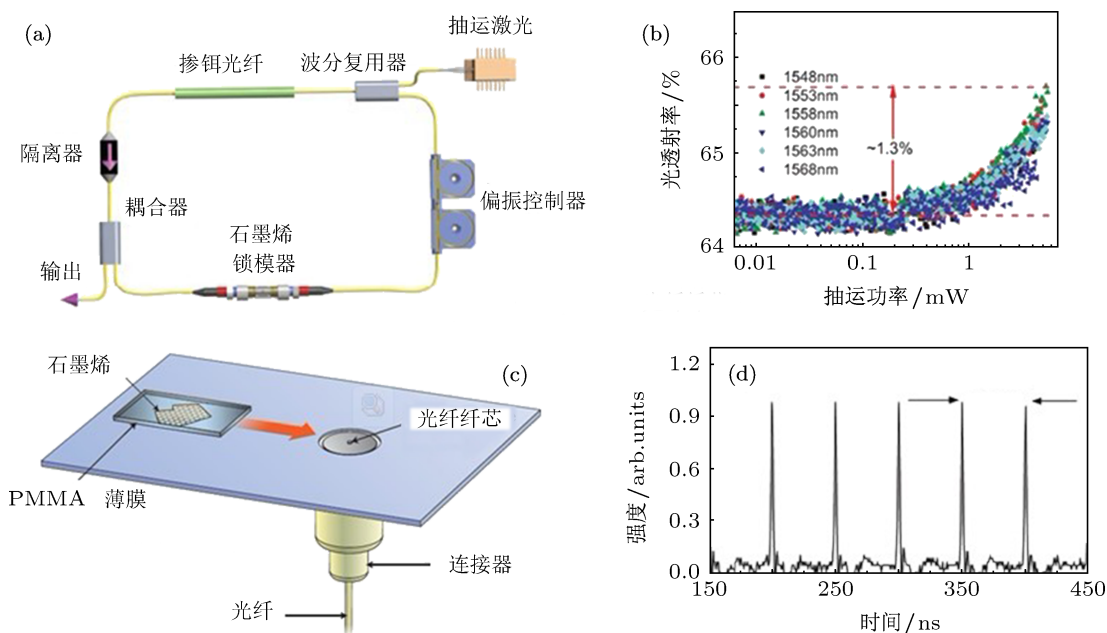


图 12 (a) 石墨烯超快锁模激光器 [39]; (b) 光透射率与抽运功率关系 [39]; (c) 石墨烯确定性放置 [40]; (d) 输出脉冲序列 [39]

3.4 透明导电薄膜

显示器、触摸屏、发光二极管和太阳能电池等光电器件, 要求低薄膜电阻 R_s 和高透明性. 目前的透明导体都基于半导体材料, 如, 涂覆的氧化

铟 (In_2O_3)、氧化锌 (ZnO) 或氧化锡 (SnO_2), 以及三者结合的混合物. 常用的材料是氧化锡铟 (ITO), 它是由 90% 的 In_2O_3 和 10% 的 SnO_2 组成的 n 型半导体. 商用 ITO 的透光率约 80%, 玻璃上的薄膜方块电阻低达 10 Ω .

ITO 面临很多局限性, 例如, In 缺乏造成成本日益增加, 制膜的困难以及对酸和环境敏感. 此外, 它是易碎的, 当用于触摸屏和软显示屏之类的弯曲情况时, 容易磨损和破裂等 [40,41]. 这就意味着需要寻找更新, 性能更好的透明导体材料来代替 ITO 作为透明导电薄膜. 石墨烯由于其高度透光性, 小的薄膜电阻等特性, 在作为透明导电薄膜上充分发挥了其潜力与优势. 文献 [40] 计算并比较了石墨烯与其他替代材料, 如碳纳米管, 金属纳米线等的表面电阻与透光性, 发现通过改变石墨烯的厚度和载流子浓度, 可以得到高达 90% 的透光率和 20Ω 的方块电阻. 因此, 石墨烯作为透明导电薄膜材料可以广泛应用于发光二极管, 光伏器件和显示屏, 触摸屏等领域 [42,43]. 如图 13 所示.

3.5 偏光器

传统的偏光器件大致分为三类: 各向异性介质吸收的线偏振片; 利用光的折射制成的偏光棱镜和利用布儒斯特角反射原理的偏光镜. 但是它们都不易于与光电子电路集成, Bao 等制备出了基于石墨烯的光纤偏光器 [44]. 如图 14(c) 所示, 它们将一段光纤侧面抛光以后平铺上石墨烯, 再用不同波长的光以不同的偏振角入射进行测试得到图 14(a), (b) 所示结果, 结果显示, 偏振方向与石墨烯平面相同的光最容易通过, 而偏振方向垂直于石墨烯平面的光几乎无法通过, 得到了 27 dB 的消光比, 他们还发现, 与金属薄膜制成的偏光器不同, 由于其狄拉克能带的线性色散, 基于石墨烯的偏光器允许 TE 模式的光通过.

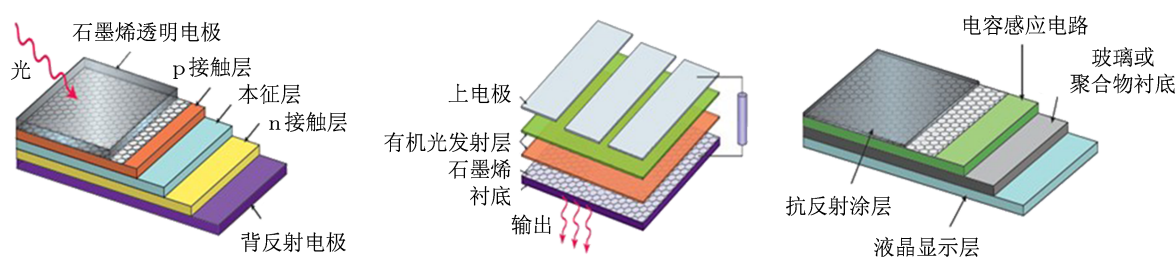


图 13 石墨烯在太阳能电池 (a)、有机 LED (b) 和触摸屏 (c) 上的应用 [40]

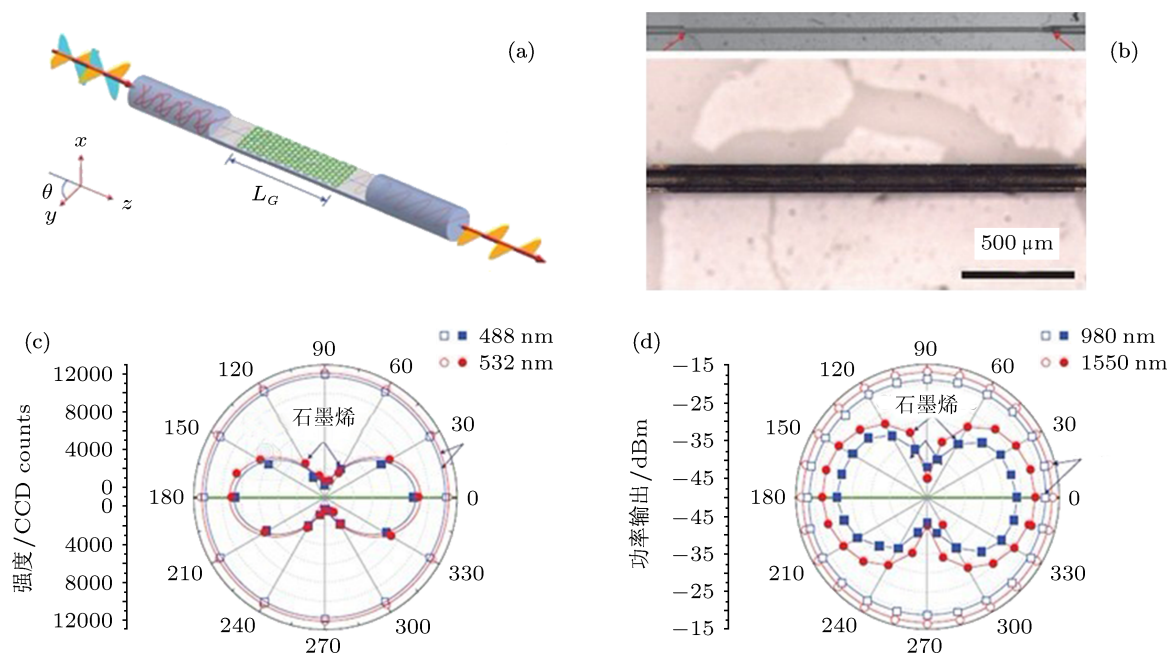


图 14 (a) 石墨烯偏光器原理图; (b) 覆盖石墨烯前后的光纤光学图像; (c) 偏光性测试结果, (绿线表示石墨烯所在平面)[44]

4 展望

石墨烯具有特殊的能带结构(零带隙,零有效质量)、良好的电子输运特性、很强的光吸收能力等优良性质.可用于制作场效应晶体管,在射频模拟集成电路等电子器件方面有很大的应用潜力.由于其吸收光谱宽,迁移率高等特性,石墨烯在光电探测器、调制器方面的应用正在逐渐被人们发觉并深入研究,相信在不久的将来,石墨烯对于硅基的全光互联的实现将会起至关重要的作用.另外,由于其高透光性,低电阻率等特点,在光电二极管,太阳能电池,触摸显示屏等上的应用具很大潜力.

虽然,石墨烯有着各方面优良的性质,但是它离大规模普遍化应用还有很大一段距离,主要受以下几个方面的限制:首先,如何大规模制备高质量的石墨烯.机械剥离的石墨烯固然品质好,但是制备费时,偶然性大,适合用于实验室基础研究;科学家们也在极力寻找其他的制备方法,如 CVD 法,外

延生长等,但是工艺上仍不成熟,石墨烯的制备仍是未来研究的一个重点.其次,石墨烯的掺杂.掺杂对于器件的制作非常重要,目前的掺杂方法主要有电学掺杂,即外加偏压,和化学掺杂,如表面吸附,石墨层间插层等.金属接触也可以引入石墨烯的掺杂,目前器件的制备主要是依靠金属接触与外加偏压来实现石墨烯中载流子的调控.如何更好地控制石墨烯中掺杂浓度以及如何实现亚微米量级尺寸的器件制备工艺是今后光电以及电学器件研究的一个主要方向.最后,石墨烯的带隙工程与工艺.石墨烯是零带隙的物质,这一点使它在光吸收等方面有独特性质,最初的应用最可能是在射频开关,加之光电探测器、调制器等.同时由于其无法彻底关断也限制了其在数字领域的应用,打开石墨烯的带隙,提高其电流的开关比对于石墨烯在电子学领域应用以及硅基器件集成有着重要作用,另外,石墨烯带隙的打开对实现其发光等性能也有重要意义.

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [2] Wallace P R 1947 *Phys. Rev.* **71** 622
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [4] Phaedon A 2010 *Nano Lett.* **10** 4285
- [5] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer H L 2008 *Solid State Commun.* **146** 351
- [6] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308
- [7] Wang F, Zhang Y B, Tian C S, Girit C, Zettl A, Crommie M, Shen T R 2008 *Science* **320** 206
- [8] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [9] Gao L, Guest J R, Guisinger N P 2010 *Nano Lett.* **10** 3512
- [10] Reina A, Son H, Jiao L Y, Fan B, Dresselhaus M S, Liu Z F, Kong J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17741
- [11] Yoo K, Takei Y, Hou B, Chiashi S, Maruyama S, Matsumoto K, Shimoyama I 2011 *IEEE 24th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* Cancun, Mexico 23–27 Jan. 2011 99
- [12] Dimiev A, Kosynkin D V, Sinitskii A, Slesarev A, Sun Z, Tour J M 2011 *Science* **331** 1168
- [13] Gui L L, Zhang W, Li X, Xiao X S, Zhu H W, Wang K L, Wu D H, Yang C X 2011 *IEEE Photon. Technol. Lett.* **23** 1790
- [14] Lee Y B, Bae S, Jang H, Zhu S E, Sim S H, Song Y, Hong B H, Ahn J H 2010 *Nano Lett.* **10** 490
- [15] Bie Y Q, Zhou Y B, Liao Z M, Liu S, Zhao Q, Kumar S, Wu H C, Duesberg G S, Cross G, Xu J, Peng H L, Liu Z F, Yu D P 2011 *Adv. Mater.* **23** 3938
- [16] Gao L B, Ren W C, Xu H L, Wang Z X, Ma T, Ma L P, Zhang Z Y, Fu Q, Peng L M, Bao X H, Cheng H M 2012 *Nat. Commun.* **3** 699
- [17] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [18] Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, Jenkins K A, Farmer D B, Chiu H Y, Grill S, Avouris P 2010 *Science* **327** 662
- [19] Lin Y M, Valdes-Garcia A, Shu J H, Famer D B, Meric I, Sun Y, Wu Y, Dimitrakopoulos C, Grill A, Avouris P, Jenkins K A 2011 *Science* **332** 1294
- [20] Xia F N, Mueller T, Lin Y M, Valdes-Garcia A, Avouris P 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 839
- [21] Ryzhii V, Mitin V, Ryzhii M, Ryabova N, Otsuji T 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 063002
- [22] Ryzhii R, Ryzhii M, Ryabova N, Mitin V, Otsuji T 2009 *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 04C144
- [23] Lee E, Balasubramanian K, Weitz R T, Burghard M, Kern K 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 486
- [24] Mueller T, Xia F N, Freitag M, Tsang J, Avouris P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245430
- [25] Wang H N, Strait J H, Rana F, Ruiz-Vargas C, Park J 2011 *CLEO:2011-Laser Science to Photonic Applications*, Baltimore MD USA, May 1–6, 2011 p2
- [26] Song J, Rudner M S, Marcus C M, Levitov L S, 2011 *Nano Lett.* **11** 4688
- [27] Gabor N M, Song J, Ma Q, Nair N L, Taychatanapat T, Watanabe K, Taniguchi T, Levitov L S, Jarillo-Herrero P 2011 *Science* **334** 648
- [28] Xia F N, Mueller T, Golizadeh-Mojarad R, Freitag M, Lin Y M, Tsang J, Perebeinos V, Avouris P 2009 *Nano Lett.* **9** 1039
- [29] Mueller T, Xia F, Avouris P 2010 *Nat. Photon.* **4** 297
- [30] Echtermeyer T J, Britnell L, Jasnok P K, Lombardo A, Gorbachev R V, Grigorenko A N, Geim A K, Ferrari A C, Novoselov K S 2011 *Nat. Commun.* **2** 458
- [31] Kim K, Choi J Y, Kim T, Cho S H, Chung H J 2011 *Nature* **479**

- 338
- [32] Liu Y, Cheng R, Liao L, Zhou H L, Bai J W, Liu L X, Huang Y, Duan X F. 2011 *Nat. Commun.* **2** 579
- [33] Sun D, Aivazian G, Jones A M, Ross J S, Yao W, Cobden D, Xu X D. 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 114
- [34] Andersen D R. 2010 *J. Opt. Soc. Am. B* **27** 818
- [35] Liu M, Yin X B, Ulin-Avila E, Geng B, Zentgraf T, Wang F, Zhang X. 2011 *Nature* **474** 64
- [36] Liu M, Yin X B, Zhang X. 2012 *Nano Lett.* **12** 1482
- [37] Lee C C, Suzuki S, Xie W, Schibli T R. 2010 *Opt. Express* **20** 5264
- [38] Keller U. 2003 *Nature* **424** 831
- [39] Sun Z P, Hasan T, Torrisi F, Popa D, Privitera, Wang F Q, Bonaccorso F, Basko D M, Ferrari A C. 2010 *ACS Nano*. **4** 803
- [40] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C. 2010 *Nat. Photon.* **4** 611
- [41] Hamberg I, Granqvist C G. 1986 *J. Appl. Phys.* **60**(11) 123
- [42] Wang X, Zhi L J, Tsao N, Tomovič, Li J L, Klaus M. 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 2990
- [43] Wu J S, Wojciech P, Klaus M. 2007 *Chem. Rev.* **107** 718
- [44] Bao Q L, Zhang H, Wang B, Ni Z H, Lim C, Wang Y, Tang D Y, Loh K P. 2011 *Nat. Photon.* **5** 411

Comprehensive Survey for the Frontier Disciplines

The progress of semiconductor photoelectric devices based on graphene*

Yin Wei-Hong Han Qin[†] Yang Xiao-Hong

(State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Science, Beijing 100083, China)

(Received 5 June 2012; revised manuscript received 3 July 2012)

Abstract

Graphene has rich optical and electronic properties, including zero band gap, high mobility and special optical absorption properties, and it has attracted much attention. More and more investigations focus on its fundamental physical properties and electronic devices. However, many researchers believe that its true potential lies in photonics and optoelectronics, such as photodetectors, modulators and transparent conductors used in light-emitting diodes or touch screens. In this review, we summarize its applications in semiconductor photoelectric devices, mainly for telecommunications.

Keywords: graphene, photodetectors, modulators, semiconductor photoelectric devices

PACS: 85.60.-q, 81.05.ue, 85.60.Gz

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2012CB933503), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2012AA012202), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274069, 61176053, 61021003).

[†] E-mail: hanqin@semi.ac.cn