

顶栅石墨烯离子敏场效应管的表征及其初步应用

吴春艳 杜晓薇 周麟 蔡奇 金妍 唐琳 张菡阁 胡国辉 金庆辉

Characterization and preliminary application of top-gated graphene ion-sensitive field effect transistors
Wu Chun-Yan Du Xiao-Wei Zhou Lin Cai Qi Jin Yan Tang Lin Zhang Han-Ge Hu Guo-Hui Jin Qing-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 080701 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.080701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.080701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于中红外量子级联激光器和石英增强光声光谱的 CO 超高灵敏度检测研究

Research on high sensitivity detection of carbon monoxide based on quantum cascade laser and quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy

物理学报.2016, 65(6): 060701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.060701>

基于电学调制相消法和高功率蓝光 LD 的离轴石英增强光声光谱 NO₂ 传感器设计和优化

Design and optimization of off-beam NO₂ QEPAS sensor by use of E-MOCAM with a high power blue laser diode

物理学报.2015, 64(13): 130701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.130701>

分时偏振成像系统中光束偏离的补偿方法研究

Study on compensation method of beam deviation in division of time imaging polarimetry

物理学报.2015, 64(6): 060701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.060701>

基于椭球封闭空气腔的光纤复合法布里-珀罗结构折射率传感特性研究

Refractive index sensing characteristic of a hybrid-Fabry-Pérot interferometer based on an in-fiber ellipsoidal cavity

物理学报.2014, 63(24): 240701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.240701>

基于 Voronoi 图盲区的无线传感器网络覆盖控制部署策略

A deployment strategy for coverage control in wireless sensor networks based on the blind-zone of Voronoi diagram

物理学报.2014, 63(22): 220701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.220701>

顶栅石墨烯离子敏场效应管的表征 及其初步应用*

吴春艳¹⁾²⁾ 杜晓薇²⁾ 周麟²⁾ 蔡奇²⁾ 金妍²⁾ 唐琳²⁾ 张菡阁²⁾
胡国辉^{1)†} 金庆辉^{2)‡}

1)(上海大学, 上海市应用数学和力学研究所, 上海 200072)

2)(中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 传感技术联合国家重点实验室, 上海 200050)

(2015年11月9日收到; 2016年1月12日收到修改稿)

传统的液栅型石墨烯场效应管虽然灵敏度高, 但是石墨烯沟道极易被污染, 致使器件的稳定性减小, 不能被重复利用. 为此, 我们设计制造了一种顶栅石墨烯离子敏场效应管, 以化学气相沉积生长的石墨烯为沟道, 通过原子层沉积在石墨烯表面沉积绝缘层 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 其中 Al_2O_3 作为敏感膜, $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为石墨烯及电极的保护膜. 经过一系列的电学表征和测试发现, 相较于液栅型石墨烯场效应管, 顶栅石墨烯场效应管具有更高的信噪比、更好的稳定性. 为了利用顶栅石墨烯进行生物分子的检测, 我们将单链 DNA 修饰在 Al_2O_3 表面, 成功检测到了修饰 DNA 前后的信号差异, 并结合荧光修饰的表征验证了顶栅石墨烯场效应管用于生物传感器的可行性.

关键词: 石墨烯, 场效应管, $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 水基-原子层沉积

PACS: 07.07.Df, 85.30.Tv, 87.85.fk, 87.14.G-

DOI: 10.7498/aps.65.080701

1 引言

过去的十几年里, 基于场效应管 (field effect transistors, FET) 的生物化学传感器有了很大的发展. 其中离子敏场效应管 (ion-sensitive field effect transistor, ISFET) 表现出了优越的性能: 灵敏度高, 响应速度快; 基于集成电路工艺的制作方法适于批量生产, 可降低成本, 并且易于微型化集成化^[1]. 目前, 它在 pH 检测^[2]、生物诊断^[3] 以及 DNA 和蛋白质检测等^[4] 方面都有广泛的应用.

石墨烯是由单层碳原子构成的二维材料^[5], 具有优异的电学性能, 其室温下的电子迁移率能达到

$15000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[6], 加上利用化学气相沉积技术制备高质量、大面积且均匀的石墨烯已经成为可能, 能够满足多数应用的要求^[7], 因而是未来电子器件的理想材料. 在石墨烯传感器的研究方面, 目前大部分研究均为根据物质分子吸附后引起的载流子浓度的变化来进行检测^[8].

最近几年, 以石墨烯为沟道材料的基于液栅石墨烯场效应管 (solution-gated graphene FET, SGFET) 的石墨烯传感器已广泛用于 pH^[9]、DNA 和蛋白质的检测^[10,11]. 然而, 这种传统的石墨烯传感器有一个致命的缺点, 那就是石墨烯直接暴露在外界环境中容易受到外界环境的影响. 检测

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2014AA06A506)、国家自然科学基金 (批准号: 61501441, 61401442)、中国科学院中德国际合作伙伴团队项目 (批准号: GJHZ 1306)、上海市科委项目 (批准号: 14ZR1447300, 15220721700) 和上海市教委基础研究重点项目 (批准号: 14ZZ095) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hu_guohui@126.com

‡ 通信作者. E-mail: jinqh@mail.sim.ac.cn

过程中石墨烯和电解质溶液直接接触, 溶液中的离子或多或少会对石墨烯引入掺杂, 这对灵敏度很高的石墨烯FET来说是一个不可忽略的问题, 因为即使是微小的掺杂都会对电路的信号(电流)产生影响, 增加检测噪声, 降低信噪比, 使石墨烯的优点大打折扣, 影响FET的稳定性. 另外, 生物检测过程中石墨烯表面功能化是难以避免的, 这同样也会使石墨烯的电子迁移率减小^[12], 不利于石墨烯传感器的发展与应用. 为了减小上述问题对石墨烯生物传感器的影响, 保护石墨烯, 增加FET的稳定性, 2013年, Wang等^[13]在石墨烯表面沉积 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, 制作了一种基于离子敏场效应管的顶栅型石墨烯FET, 用于检测溶液的pH. 但是由于 SiO_2 的低介电常数, 导致石墨烯传感器的灵敏度降低.

针对以上问题, 本文报道了一种新型石墨烯场效应晶体管DNA生物传感器的构建, 利用介电常数更高的 Al_2O_3 ($\epsilon = 5.6$), 在石墨烯表面沉积 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 制作顶栅石墨烯FET, 分析沉积绝缘层对石墨烯FET的影响, 并进一步探索了顶栅石墨烯FET作为DNA传感器的潜能.

2 实验过程

2.1 器件制作过程

顶栅石墨烯场效应管(顶栅石墨烯FET), 其结构如图1(a)所示, 图1(b)为器件的扫描电子显微镜(SEM)图, 器件共用源极. 器件的制作过程如下: 1) 在300 nm 二氧化硅衬底表面利用磁控溅射沉积和 lift-off 工艺制作 5 nm/30 nm Ti/Au 作为漏极和源极; 2) 以化学气相沉积制备的铜基石墨烯薄膜作为沟道材料, 采用旋涂聚甲基丙烯酸甲酯的方法^[14] 转移石墨烯; 3) 将石墨烯转移到金属电极表面后, 用氧等离子体将石墨烯未被光刻胶覆盖的部分刻蚀掉, 留下的石墨烯沟道, 石墨烯沟道的长为240 μm , 宽为80 μm ; 4) 沉积2 nm/20 nm的 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 绝缘层; 5) 用BOE (buffer oxide etch) 10 : 1 40% NH_4F : 49% HF , 溶液腐蚀外部接口处的绝缘层露出外部接线区.

制作器件最关键的步骤是沉积绝缘层. 石墨烯上直接沉积氧化物薄膜涉及石墨烯与栅介质材料的兼容性问题, 不恰当的沉积工艺或栅介质材料都可能在石墨烯中引入缺陷造成载流子迁移率下降. 采用物理气相沉积^[15] 方法沉积绝缘层后石

墨烯的电子迁移率下降到530 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 性能退化严重. 文献^[16]的方法虽然能获得很高的载流子迁移率, 但该方法的可控性和可重复性都很差; 而ALD (atom layer deposition) 沉积技术因为能够精确地控制薄膜的厚度, 而且沉积的薄膜具有很好的均匀性、致密性和保形性, 因而被认为是最有可能制备高质量高 k 介质层的方法^[17], 而且也能获得很高的载流子迁移率. 但是石墨烯表面呈疏水性并且缺乏薄膜生长所需的悬挂键, 因而前驱体无法化学吸附在石墨烯上实现自限制反应生长. 所以本文采用水基ALD^[18,19]方法在石墨烯表面沉积绝缘层: 采用TEMAHF和 H_2O 作为前驱体在石墨烯表面沉积20 nm的 HfO_2 薄膜; 再用1, 2, 4-苯三酸酐和 H_2O 作为前驱体在 HfO_2 表面沉积20 nm的 Al_2O_3 薄膜.

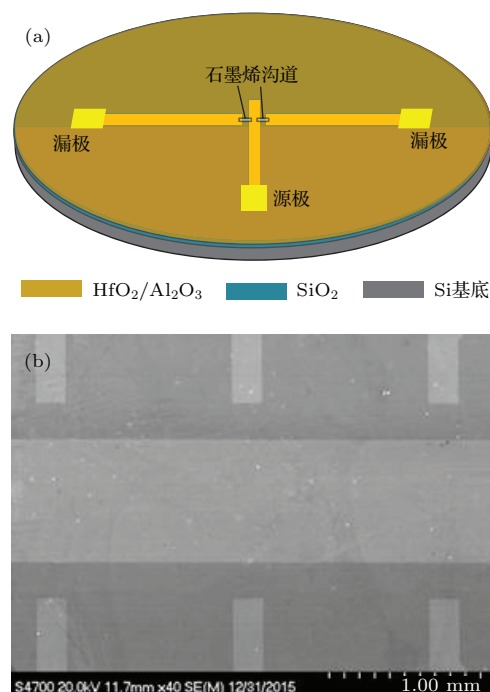


图1 (网刊彩色) 顶栅石墨烯场效应管的结构示意图(a)和SEM图(b)

Fig. 1. (color online) The schematic diagram of top-gated graphene ion-sensitive field effect transistors (a) and the SEM images (b).

2.2 sDNA的修饰

固体支持物表面修饰DNA的技术已经相当成熟^[20-22], 将sDNA修饰在 Al_2O_3 表面, 过程如下: 用氧等离子体处理 Al_2O_3 表面, 使表面产生更多的羟基; 放入2%的硅烷化试剂3-氨基丙基三乙氧基硅烷((3-aminopropyl) triethoxysilane, APTES)无水乙醇溶液中浸泡2 h; 用乙醇冲洗未反应的APTES

30 s, 氮气吹干, 放在 120 °C 烘箱 30 min, 此时由于 APTES 的固定, Al_2O_3 表面带有氨基基团, 滴加 $0.1 \times \text{PBS}$ (磷酸缓冲液) 测量 $I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$ 曲线作为对照; 在 Al_2O_3 表面滴加 10 μM (1 M = 1 mol/L) 羧基修饰的 sDNA, 0.1 M NHS (N-羟基琥珀酰亚胺), 0.4 M EDC (1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐), $1 \times \text{PBS}$ (137 mM NaCl, 2.7 mM KCl, 10 mM Na_3PO_4) 缓冲液的混合溶液, 体积比为 4 : 5 : 5 : 6, 在潮湿的环境下孵育 2 h; 用 $1 \times \text{PBS}$ 缓冲液冲洗未反应的 sDNA, NHS, EDC, 氮气吹干. 由于氨基与羧基的共价结合, 使 sDNA 修饰在 Al_2O_3 表面, 同样滴加 $0.1 \times \text{PBS}$ 缓冲液测量 $I_{\text{ds}}-V_{\text{gs}}$ 曲线.

2.3 电学检测

在制作完成的顶栅石墨烯 FET 表面固定反应腔, Ag/AgCl 参比电极作为栅极, PBS 缓冲液作为电解液, 顶栅石墨烯 FET 的电学检测示意图见图 2.

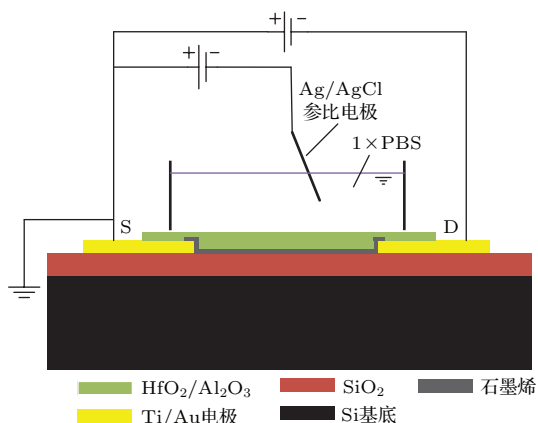


图 2 (网刊彩色) 顶栅石墨烯 FET 电学检测示意图
Fig. 2. (color online) The schematic diagram of top-gated graphene ion-sensitive field effect transistors for electrical detection.

利用 KEITHLEY4200 半导体参数分析仪对顶栅石墨烯 FET 的电学性能进行测量, 分析了绝缘层沉积前后石墨烯沟道的电阻、漏电流和输入输出特性曲线的变化, 对 DNA 探针后顶栅石墨烯 FET 输出特性曲线的变化情况进行了修饰.

3 实验结果

3.1 沉积绝缘层的影响

沉积绝缘层之前, 从光学显微镜图(图 3(a))中可以明显看到石墨烯和基底的颜色对比, 石墨烯拉

曼光谱图(图 3(c))也是典型的石墨烯拉曼光谱图. ALD 沉积 20 nm/20 nm 的 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 后, 由于绝缘层的掩蔽作用, 石墨烯和基底之间已没有明显的边界, 并且拉曼光谱图(图 3(d))中的 D 峰明显升高, 这说明沉积绝缘层的过程中引入了缺陷.

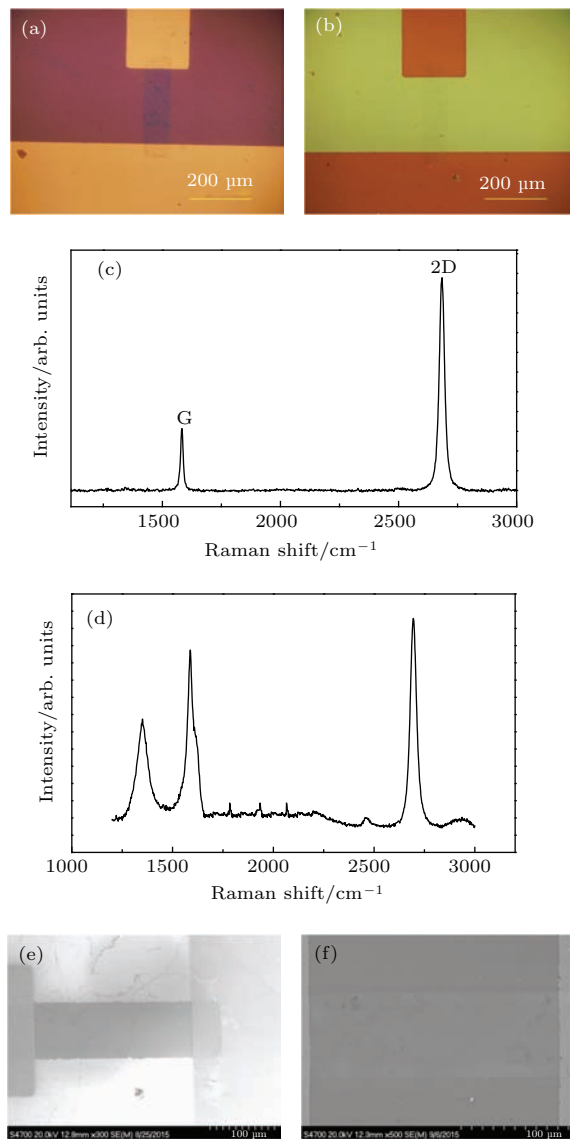


图 3 (网刊彩色) (a)—(f) 沉积绝缘层前(左图)、后(右图)石墨烯的光学显微镜图、拉曼光谱图、SEM 图
Fig. 3. (color online) The optical microscope images, Raman spectra of graphene and SEM images both before (the left) and after (the right) depositing the dielectrics.

为了进一步研究沉积绝缘层的影响, 我们对比了沉积绝缘层前后的电学性能, 所有的检测都是以 $1 \times \text{PBS}$ 缓冲液为电解液. 从液栅型石墨烯 FET 和顶栅石墨烯 FET 的 $I_{\text{ds}}-V_{\text{ds}}$ 曲线 ($V_{\text{gs}} = 0 \text{ V}$; 如图 4(a) 和图 4(b) 所示) 可以看出, 沉积绝缘层后电阻有所增加, 这是因为沉积的绝缘层和石墨烯的轨

道之间存在范德瓦耳斯力^[23], 范德瓦耳斯力的存在使得石墨烯的轨道重叠得更少, 导致石墨烯电导减小^[24], 电阻增加. 但是从图中也可以看到, 在液体环境下, 因为有了绝缘层的保护, 顶栅石墨烯 FET 的 I_{ds} - V_{ds} 曲线线性度更好, 也就是说石墨烯与金属电极有更好的欧姆接触.

对于 FET 来说, 为了提高传感器的信噪比, 源

漏电流 I_{ds} 与漏电流之间的比值必须尽可能地小. $V_{ds} = 0.3\text{ V}$ 和 $V_{ds} = 0\text{ V}$ 时分别测量沉积绝缘层前后的 I_{ds} - V_{gs} 曲线, 得到源漏电流 I_{ds} 与漏电流, 沉积绝缘层后, 顶栅石墨烯 FET 的 I_{ds} 与漏电流之间的比值(图 4(d))较液栅型石墨烯 FET 的比值(图 4(c))大幅增加, 所以沉积栅介质层有助于提高传感器的信噪比.

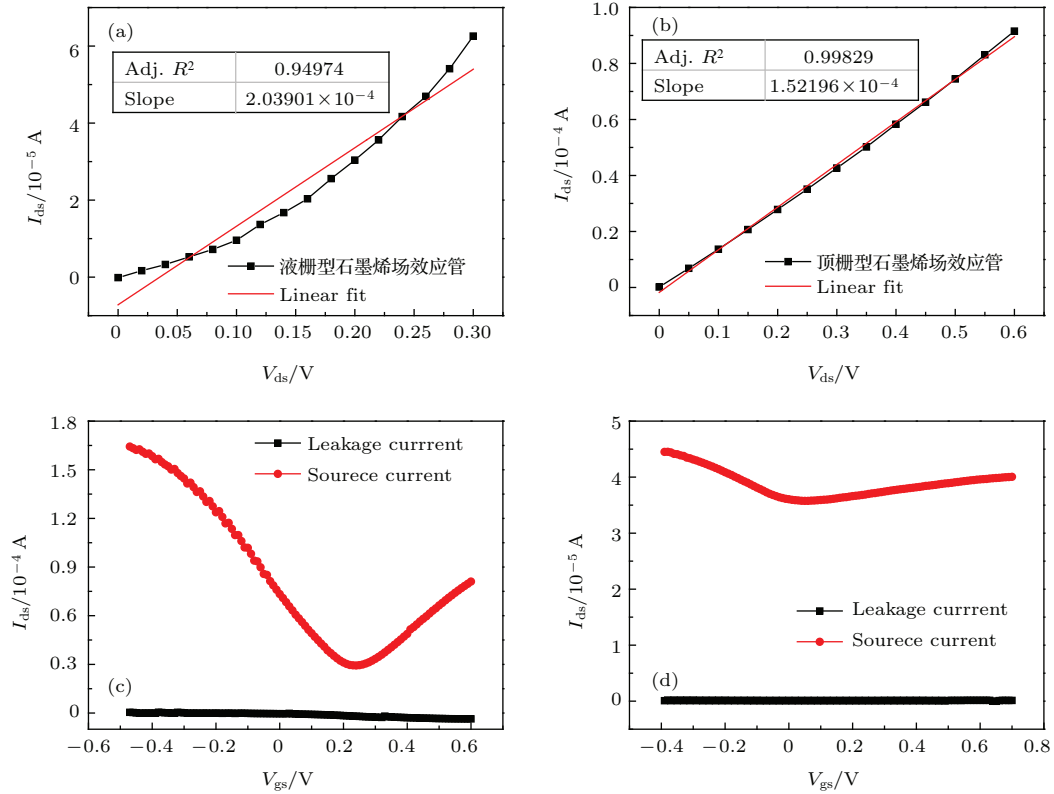


图 4 (网刊彩色) (a), (b) $V_{gs} = 0\text{ V}$, 液栅型石墨烯 FET 和顶栅型石墨烯 FET 的 I_{ds} - V_{ds} 曲线; (c), (d) $V_{ds} = 0.3\text{ V}$, 液栅型石墨烯 FET 和顶栅型石墨烯 FET 的源电流 I_{ds} 和漏电流

Fig. 4. (color online) (a), (b) $V_{gs} = 0\text{ V}$, the I_{ds} - V_{ds} curves of SGFET and top-gated graphene FET; (c), (d) $V_{ds} = 0.3\text{ V}$, the I_{ds} and leakage current curves of SGFET and top-gated graphene FET.

3.2 顶栅石墨烯 FET 的电学特性

顶栅石墨烯 FET 中, 不同 V_{gs} 下的输出特性 I_{ds} - V_{ds} 曲线(图 5(a))表明 I_{ds} 和 V_{ds} 是线性关系, 这说明石墨烯与电极之间为欧姆接触, 曲线的偏移是因为栅极电压的调控作用. 不同 V_{ds} 下的转移特性 I_{ds} - V_{gs} 曲线如图 5(b) 所示, 曲线最低点对应的电压称为狄拉克电压, 理想的 GFET 的狄拉克电压理论上为 0 V , 然而图中的 I_{ds} - V_{gs} 曲线往右偏移, 表明石墨烯样品被引入了 p 型掺杂. 我们还可以看到石墨烯表现出了典型的双极性: V_{gs} 小于狄拉克电压时, 石墨烯多数载流子为空穴, 工作机制为空穴传导; V_{gs} 增大到一定值时, 石墨烯多数载流子转变为为电子, 工作机制为电子传导.

根据 $V_{ds} = 0.5\text{ V}$ 时的 I_{ds} - V_{gs} 曲线计算石墨烯的载流子迁移率^[25]. 首先, 沟道内的载流子浓度表达式为

$$n = \alpha(V_{gs} - V_{Dirac})/e,$$

其中 $\alpha = \epsilon_0 \epsilon_r / t_{ox}$, V_{Dirac} 为狄拉克电压; 载流子迁移率表达式为

$$\mu = \sigma / (ne),$$

其中 σ 为方块电阻 R 的倒数. 忽略接触电阻后方块电阻 R 的表达式为

$$R = WV_{ds} / (LI_{ds}),$$

得到载流子浓度和载流子迁移率之间的关系曲线如图 6 所示, 载流子浓度约为 $5 \times 10^{-11}\text{ cm}^{-2}$ 时,

载流子迁移率为 $4500 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 与多数文献报道一致 [26].

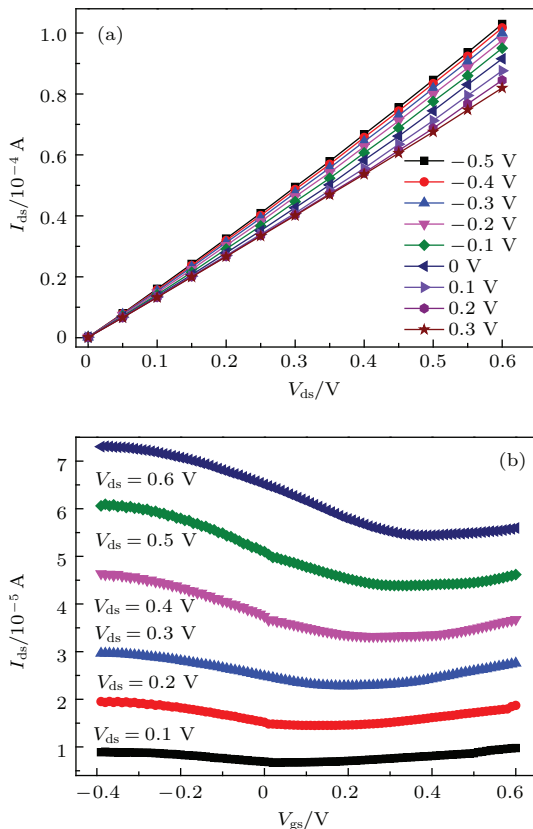


图5 (网刊彩色) (a) 不同 V_{gs} 下的 I_{ds} - V_{ds} 曲线; (b) 不同 V_{ds} 下的 I_{ds} - V_{gs} 曲线
Fig. 5. (color online) (a) The I_{ds} - V_{ds} curves with different V_{gs} ; (b) the I_{ds} - V_{gs} curves with different V_{ds} .

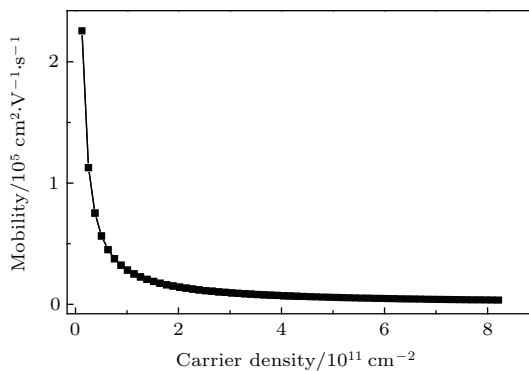


图6 (网刊彩色) 顶栅石墨烯 FET 的载流子浓度和载流子迁移率之间的关系
Fig. 6. (color online) The interrelation of the carrier density and the carrier mobility.

3.3 在生物传感器中的初步应用

为了直观地看到 sDNA 在 Al_2O_3 表面的固定, 我们用带羧基的量子点代替带羧基的 sDNA, 在激发波长为 365 nm 的荧光显微镜下为红色.

图 7 (a)—(d) 分别是既没有修饰 APTES 也没有修饰量子点、修饰 APTES、没有修饰 APTES 但是修饰了量子点、同时修饰 APTES 和量子点的荧光显微镜图, 只有当 APTES 修饰成功并且修饰上量子点以后才能明显地看到红色荧光, 这说明 Al_2O_3 表面已经成功地修饰了 APTES, 并且通过 EDC 和 NHS 还可以进行带羧基的探针的修饰.

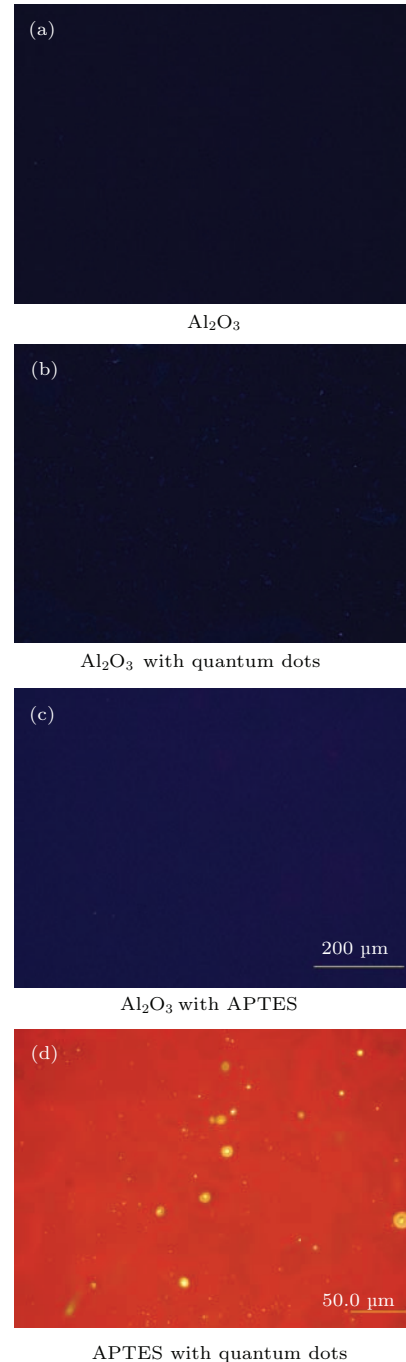


图7 (网刊彩色) 量子点在 Al_2O_3 表面固定的荧光显微镜图, 包括修饰量子点和没有修饰量子点
Fig. 7. (color online) Fluorescent micrographs of quantum dots immobilization for Al_2O_3 , both with and without exposure to quantum dots. Fluorescent intensities for images.

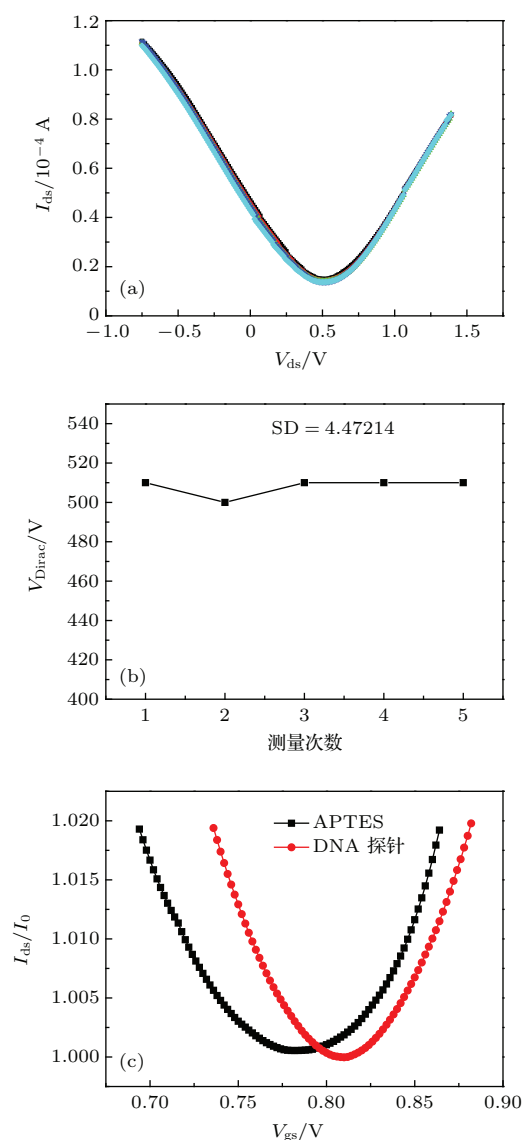


图8 (网刊彩色) (a) 顶栅石墨烯场效应管重复5次测得的输出特性曲线 $I_{ds}-V_{gs}$; (b) 5次重复性检测得到的 V_{Dirac} ; (c) 固定sDNA前后的 $I_{ds}-V_{gs}$ 曲线
 Fig. 8. (color online) (a) The repeatability of $I_{ds}-V_{gs}$ curve at 5 times; (b) the V_{Dirac} at the 5 times; (c) the $I_{ds}-V_{gs}$ curves both with and without exposure to sDNA.

图8(a)为顶栅石墨烯FET重复测量5次得到的 $I_{ds}-V_{gs}$ 曲线, 曲线几乎完全重合, 说明顶栅石墨烯FET有很好的重复性. 图8(b)为5次测得的 $I_{ds}-V_{gs}$ 曲线, 曲线最低点对应的电压称为狄拉克电压 V_{Dirac} , 通过计算, V_{Dirac} 的标准差 σ 仅为4.47 mV. 修饰探针前后均测量了顶栅石墨烯FET的转移特性曲线, 为了便于分析, 对所有的检测数据进行归一化处理, 将检测的电流的最小值定义为 I , 以 I_{ds}/I 得出电流相对与基准电流的大小. 得到归一化后的 $I_{ds}-V_{gs}$ 曲线如图8(c)所示, 修饰sDNA后 V_{Dirac} 增大, 这是由于 Al_2O_3 表面修饰的sDNA带

负电, 使得p型掺杂的石墨烯内部发生空穴累积, $I_{ds}-V_{gs}$ 曲线向右移动, V_{Dirac} 增大, 与理论相符. 图中 V_{Dirac} 从0.782 V增大到0.812 V, 增加了30 mV, 比 $3\sigma = 13.41 \text{ mV}$ 大很多, 说明我们测到的信号可信, 在测量过程中可以根据曲线的 V_{Dirac} 的移动来表征sDNA的吸附, 顶栅石墨烯FET可应用于生物传感器.

4 结 论

顶栅型石墨烯FET和液栅型石墨烯FET比较而言, 虽然石墨烯FET的电阻有所增加, 但是从实际应用的角度看, 液体环境下顶栅石墨烯FET的源电流与漏电流比值即信噪比相对于液栅型石墨烯FET增加很多, 信噪比的增加对提高传感器的灵敏度和稳定性有显著意义, 满足生物化学传感器应用的要求. 最后通过 Al_2O_3 表面修饰有羧基的量子点, 通过荧光的观察直观地表征了sDNA的修饰, 验证了 Al_2O_3 可以成功地进行APTES的修饰, 使得 Al_2O_3 的表面带上氨基, 进一步可以通过EDC和NHS进行羧基探针的修饰. 通过电学检测说明了sDNA的成功修饰, 也表明顶栅石墨烯FET可以作为生物传感器用来检测带电的生物分子.

参考文献

- [1] Ding X F, Niu M N 1995 *Transduc. Microsyst. Technol.* **14** 1 (in Chinese) [丁辛芳, 牛蒙年 1995 传感器与微系统 **14** 1]
- [2] Kwon D H, Cho B W, Kim C S, Sohn B K 1996 *8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Euroensors IX)* Stockholm, Sweden, June 25–29, 1995 p441
- [3] Zhang G J, Ning Y 2012 *Anal. Chim. Acta* **749** 1
- [4] Gonçalves D, Prazeres D M F, Chu V, Conde J P 2008 *Biosens. Bioelectron.* **24** 545
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [6] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [7] Yang J J, Li J J, Deng W, Cheng C, Huang M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 198102 (in Chinese) [杨晶晶, 李俊杰, 邓伟, 程骋, 黄铭 2015 物理学报 **64** 198102]
- [8] Wang L, Feng W, Yang L Q, Zhang J H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 176801 (in Chinese) [王浪, 冯伟, 杨连乔, 张建华 2014 物理学报 **63** 176801]
- [9] Ang P K, Chen W, Wee A T S, Loh K P 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 14392
- [10] Ohno Y, Maehashi K, Matsumoto K 2010 *Biosens. Bioelectron.* **26** 1727

- [11] Rory S, Mulvaney S P, Robinson J T, Tamanaha C R, Sheehan P E 2013 *Anal. Chem.* **85** 509
- [12] Chen J H, Cullen W G, Jang C, Fuhrer M S, Williams E D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236805
- [13] Wang B, Liddell K L, Wang J J, Koger B, Keating C D, Zhu J 2014 *Nano Res.* **7** 1263
- [14] Li X S, Zhu Y W, Cai W W, Borysiak M, Han B Y, Chen D, Piner R D, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4359
- [15] Ni Z H, Wang H M, Ma Y, Kasim J, Wu Y H, Shen Z X 2008 *ACS Nano* **2** 1033
- [16] Liao L, Bai J W, Qu Y Q, Lin Y C, Li Y J, Huang Y, Duan X F 2010 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 6711
- [17] George S M 2010 *Chem. Rev.* **110** 111
- [18] Zhang Y W, Wan L, Cheng X H, Wang Z J, Xia C, Cao D, Jia T T, Yu Y H 2012 *J. Inorg. Mater* **27** 956 (in Chinese) [张有为, 万里, 程新红, 王中健, 夏超, 曹铎, 贾婷婷, 俞跃辉 2012 无机材料学报 **27** 956]
- [19] Zhang Y W, Qiu Z J, Cheng X H, Xie H, Wang H M, Xie X M, Yu Y H, Liu R 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 055106
- [20] Devor E J, Behlke M A 2005 *Idt @Integrated Dna Technologies*
- [21] Gao A, Lu N, Dai P F, Li T, Pei H, Gao X L, Gong Y B, Wang Y L, Fan C H 2011 *Nano Lett.* **11** 3974
- [22] Gao A R, Lu N, Wang Y C, Dai P F, Li T, Gao X L, Wang Y L, Fan C H 2012 *Nano Lett.* **12** 5262
- [23] Lemme M C, Echtermeyer T J, Baus M, Kurz H 2007 *IEEE Electr. Dev. Lett.* **28** 282
- [24] Banerjee S, Sardar M, Gayathri N, Tyagi A K, Raj B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062111
- [25] Pan W 2013 *M. S. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [潘望 2013 硕士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]
- [26] Wu Y Q, Ye P D, Capano M A, Xuan Y, Sui Y, Qi M, Cooper J A, Shen T, Pandey D, Prakash G, Reifengerger R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 092102

Characterization and preliminary application of top-gated graphene ion-sensitive field effect transistors*

Wu Chun-Yan¹⁾²⁾ Du Xiao-Wei²⁾ Zhou Lin²⁾ Cai Qi²⁾ Jin Yan²⁾ Tang Lin²⁾
Zhang Han-Ge²⁾ Hu Guo-Hui^{1)†} Jin Qing-Hui^{2)‡}

1) (Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

2) (State Key Laboratory of Transducer Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 9 November 2015; revised manuscript received 12 January 2016)

Abstract

Graphene, a 2-dimensional material, has received increasing attention due to its unique physicochemical properties (high surface area, excellent conductivity, and high mechanical strength). Field-effect transistor is shown to be a very promising candidate for electrically detecting chemical and biological species. Most of the reports on graphene field-effect transistors show that solution-gated graphene field effect transistors have been used so far. Although the traditional solution-gated graphene field effect transistor has high sensitivity, but the graphene channel is contaminated easily. The stability of the device is reduced so that the device cannot be reused. Only very recently, has the top-gated graphene, which is potentially used for pH sensors, been reported. In the top-gated graphene the dielectrics is deposited at the top of graphene. However, the sensitivity is lower than other sensors. To improve the properties, we design and fabricate a top-gated graphene ion-sensitive field effect transistor by using large-area graphene synthesized by chemical vapor deposition. At the top of graphene, $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ thin film is deposited by atomic layer deposition. The Al_2O_3 film plays a role of sensitive membrane, and the $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ thin film protects the graphene from contamination of the solution. After depositing the top-gate, because of the shield of the insulation, the boundary between the graphene and the substrate is not clear. And the Raman spectrum indicates the presence of a defective top layer accompanied by an increase in the Raman D peak. After a series of electrical characterizations, compared with solution-gated graphene field effect transistor which directly contacts the graphene channel with the solution, the top-gated graphene ion-sensitive field effect transistor has a high resistance. This increase relative to uncovered graphene, is attributed to the participation of the top π -orbitals in van der Waals bonds to the insulation. The graphene π -orbitals contributing to van der Waals bonds have less overlaps and thus result in reduced conductivity. However the output curves and transfer curves show that the top-gated graphene ion-sensitive field effect transistor has higher signal-to-noise ratio and better stability. In view of the biochemical detection, in this paper we also examine the adsorption of single-stranded DNA. Silane functionalization of metal oxide system is a versatile technique that can be used in DNA microarray and nanotechnology. The DNA immobilization process we have developed contains several steps: silanization (APTES), crosslinker attachment (EDC and NHS), reaction with carboxyl-DNA and removal of non-covalently bound DNA. We characterize the process with carboxyl-quantum dots. We also measure the transfer curves before and after the adsorption of DNA, and demonstrate the effectiveness of the functionalized process and the feasibility that the top-gated graphene ion-sensitive field effect transistor is used as the biosensor.

Keywords: graphene, field effect transistor, $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, H_2O -based atom layer deposition

PACS: 07.07.Df, 85.30.Tv, 87.85.fk, 87.14.G-

DOI: 10.7498/aps.65.080701

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2014AA06A506), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61501441, 61401442), the Sino-German Program of Cooperation (Grant No. GJHZ 1306), the Project of Shanghai Science and Technology Commission, China (Grant Nos. 14ZR1447300, 15220721700), and the Innovation Program of Shanghai Municipality Education Commission, China (Grant No. 14ZZ095).

† Corresponding author. E-mail: hu_guohui@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: jinqh@mail.sim.ac.cn