

硅基底石墨烯器件的现状与发展趋势

武佩 胡潇 张健 孙连峰

Research status and development graphene devices using silicon as the substrate

Wu Pei Hu Xiao Zhang Jian Sun Lian-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 218102 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.218102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件

[Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices](#)

物理学报.2017, 66(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218101>

N/B 掺杂石墨烯的光学与电学性质

[Optical and electronic properties of N/B doped graphene](#)

物理学报.2016, 65(24): 248103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.248103>

THz 谐振腔型石墨烯光电探测器的设计

[Design and performance analysis of THz microcavity-enhanced graphene photodetector](#)

物理学报.2016, 65(16): 168101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.168101>

化学气相沉积法制备的石墨烯晶畴的氢气刻蚀

[Hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains](#)

物理学报.2016, 65(9): 098101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.098101>

含石墨烯临界耦合谐振器的吸收特性研究

[Study on the absorbing properties of critically coupled resonator with graphene](#)

物理学报.2015, 64(23): 238103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.238103>

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

硅基底石墨烯器件的现状与发展趋势*

武佩¹⁾²⁾ 胡潇¹⁾²⁾ 张健¹⁾²⁾ 孙连峰^{1)†}

1)(中国科学院纳米科学卓越创新中心, 国家纳米科学中心, 纳米系统与多级次制造重点实验室, 北京 100190)

2)(中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

(2017年7月4日收到; 2017年9月6日收到修改稿)

石墨烯是一种由单层碳原子紧密排列而形成的具有蜂窝状结构的二维晶体材料, 特殊的结构赋予了其优异的性能, 如高载流子迁移率、电导率、热导率、力学强度以及量子反常霍尔效应. 由于石墨烯优异的特性, 迅速激起了人们对石墨烯研究以及应用的热情. 石墨烯沉积或转移到硅片后, 其器件构建与集成和传统硅基半导体工艺兼容. 基于石墨烯的硅基器件与硅基器件的有机结合, 可以大幅度提高半导体器件的综合性能. 随着石墨烯制备工艺和转移技术的优化, 硅基底石墨烯器件将呈现出潜在的、巨大的实际应用价值.

随着器件尺寸的纳米化, 器件的发热、能耗等问题成为硅基器件与集成发展面临的瓶颈问题, 石墨烯的出现为解决这些问题提供了一种可能的解决方案. 本文综述了石墨烯作为场效应晶体管研究的进展, 为解决石墨烯带隙为零、影响器件开关比的问题, 采用了量子限域法、化学掺杂法、外加电场调节法和引入应力法. 在光电器件研究方面, 石墨烯可以均匀吸收所有频率的光, 其光电性能也受到了广泛的关注, 如光电探测器、光电调制器、太阳能电池等. 同时, 石墨烯作为典型的二维材料, 其优越的电学性能以及超高的比表面积, 使其作为高灵敏度传感器的研究成为纳米科学研究的前沿和热点领域.

关键词: 石墨烯, 场效应晶体管, 光电器件, 传感器

PACS: 81.05.ue, 85.30.Tv, 85.60.-q, 42.81.Pa

DOI: 10.7498/aps.66.218102

1 引言

石墨烯作为碳的一种同素异形体, 是二维单原子层薄膜材料. 石墨烯自2004年^[1]发现以来, 因其优良的电、热、光以及力学性能^[2], 成为制备高性能场效应管、传感器及光电器件的热门材料, 并在信息、能源、军事、生物等领域具有广泛的应用前景^[3].

石墨烯作为半金属零带隙半导体材料, 其 sp^2 杂化的碳原子按照正六边形的方式排列, 单层结构非常稳定. 而石墨层间的作用力很弱, 因此可以通过胶带微机械剥离的方法从高温热解石墨中分离出石墨烯. 在过去的十几年中, 人们发现石墨烯具有一些独特的物理特性, 包括载流子迁移率超过 $200000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[4], 单层光吸收率为2.3%^[5],

热导率高达 $3000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 材料理论拉伸强度达 130 GPa , 理论最高的比表面积 $2600\text{ m}^2/\text{g}$, 这些特性极大地激起了人们的研究兴趣.

石墨烯具有优良的电学特性. 第一, 石墨烯的载流子行为非同寻常, 像静质量为零的狄拉克费米子. 在石墨烯上施加磁场时, 由于狄拉克费米子的运动和电子不同, 导致出现异常的量子霍尔效应^[6,7], 这种现象在室温下也能观察到^[8]. 单层石墨烯晶格结构完整, 具有比较低的缺陷密度, 因此有非常高的电导率. 有证据表明剥离的石墨烯不存在固有缺陷, 但是其电导率会受外界因素的影响, 例如, 衬底对石墨烯的作用、表面电荷陷阱^[9,10]、界面声子作用^[11]、衬底的褶皱^[12]等. 把单层石墨烯悬空的方法, 可以降低衬底对电荷传输的散射作用. Kim等^[4]测量了悬空剥离的石墨烯电学运输

* 国家重点研发计划纳米科技重点专项 (批准号: 2016YFA0200403) 和国家自然科学基金 (批准号: 51472057) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: slf@nanoctr.cn

特性,发现其载流子浓度为 $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$,载流子迁移率超过 $200000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,研究表明石墨烯表面吸附的杂质或者悬空石墨烯和衬底之间的杂质都会影响迁移率,继而使用电流退火的方法,可以使迁移率增大至 $230000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.单层石墨烯的另外一个重要的电输运特性是室温下的双极性场效应:通过施加一定的门电压,可以控制载流子在电子和空穴之间转换^[1,13].在门电压为正时,石墨烯的费米能级抬高到狄拉克点之上,使得电子注入到导带中;而在负的门电压下,费米能级降低到狄拉克点之下,使得空穴注入到价带中.石墨烯有望替代硅成为下一代集成电路材料,但是因为其零带隙的特性使得石墨烯晶体管器件的开关比不高,无法应用于需要经常开关的逻辑电路,严重阻碍了其在器件上的应用.但是把石墨烯制备成纳米条带^[14-16]或是量子点^[17]时,其能带结构可以通过边沿的量子限域效应进行调解,从而使得能带打开,带隙不为零.当给双层石墨烯施加门电压时,也可以将其能带打开^[18-20].从理论计算和实验中都能看到在锯齿型和扶手椅型边沿的石墨烯条带中,能带都能被打开,而且带隙随着条带的宽度和边沿的不规则度呈现指数的变化^[21].此外,边沿的掺杂也能够影响石墨烯条带的能带结构^[22].

石墨烯有着优良的光学特性.尽管单层石墨烯只有很薄的一层原子,但是在很宽的波段范围内其光吸收率可以达到2.3%^[5,23],这导致单层石墨烯基本上是透明的.但是,将石墨烯放在硅/二氧化硅衬底上,通过光学显微镜也能观察到衬度,并且随着石墨烯层数的增加,衬度也随之增加.石墨烯的透光性可以通过费米能级来进行调节^[24],通过施加栅压和电荷注入的方法,石墨烯可以用于可调的红外探测器、调制器和发射器等光电器件^[25].石墨烯独特的电学特性和光学特性相结合,有望在光电学领域产生重要的作用.利用零带隙的单层或少层石墨烯制备的晶体管器件能够作为超快光电探测器^[25].石墨烯表面吸收光子产生电子-空穴对,能够快速复合,约为皮秒量级,复合的速度依赖于温度以及电子和空穴的浓度.当有外加电场时,电子和空穴能够被拉开,从而产生光电流,而当有内建电场时,也会产生同样的效果,这个内建电场产生在电极和石墨烯的界面处.石墨烯晶体管展示了非常高的带宽($> 500 \text{ GHz}$)和非常宽的光谱探测能力,以及零工作电流和良好的量子效率.石墨

烯产生合适的带隙后,它也具有光致发光的特性.使得石墨烯具有带隙的方法有:量子限域法、化学掺杂法、外加电场调节法和引入应力法.量子限域法是把石墨烯制成纳米带或是量子点,这样它的能带就能打开;化学掺杂法是通过化学的方法修饰石墨烯表面,破坏碳原子的 π 键结构,直接产生带隙,例如通过氧等离子体刻蚀的方法得到的单层石墨烯^[26]、固体氧化石墨烯和液体氧化石墨烯悬浊液^[27]都具有发光的能力.

石墨烯有优良的热学特性.在半导体集成电路中,电子器件运行会产生大量的热需要释放出去,所以良好的散热能力是器件获得更好性能以及更稳定运行的关键因素.石墨烯作为电子器件的潜在制造材料,其热导率也受到人们的关注.因为C—C共价键和声子散射的作用,碳的同素异形体都表现出很高的热导率.早期,碳纳米管被认为具有最高的热导率,多壁碳纳米管大约为 $3000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[28],单壁碳纳米管为 $3500 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[29],但是较大的接触热阻始终是碳纳米管器件的问题.之后有报道称单层悬浮石墨烯的热导率为 $5000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[30],远超过碳纳米管,赋予人们新的希望.但是放在衬底上的单层石墨烯热导率只有 $600 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,影响其热导率的因素有缺陷边缘散射、同位素掺杂等,这些因素都不利于热传导,这是因为声子在缺陷处会发生散射以及掺杂会导致声子模式局域化.

石墨烯优异的电输运特性、光学特性和热学特性,使其成为场效应管、传感器及光电器件的热门材料之一.本文以石墨烯在场效应晶体管、光电器件以及传感器等器件方面的应用为主,综述了硅基底石墨烯器件的研究进展.

2 石墨烯晶体管

2.1 石墨烯场效应晶体管

石墨烯场效应晶体管的工作原理与硅基晶体管类似,通过控制栅压来控制石墨烯有源层载流子的类型和浓度,进而控制漏极电流大小.晶体管结构有底栅型、顶栅型和双栅型三种类型,其制备过程也与传统的硅基晶体管类似,只是因为采用石墨烯作为沟道有源层,因而需要特殊的有源层工艺,要选择与石墨烯匹配的栅绝缘层材料及制备工艺,以保证沟道有源层和栅极绝缘层之间的迁移率和开启电压不受影响.

目前,用于制备石墨烯场效应晶体管的基底材料通常有Si, SiC和柔性聚合物.以Si为基底,需要在上面沉积栅介质层,可以是SiO₂,也可以利用Al₂O₃等高 k 材料作为栅介质来增加跨导,降低阈值电压.由于石墨烯与氧化介质层并不兼容,因此在石墨烯上沉积介电材料是一个难点,研究发现,利用物理沉积方法将栅介质层沉积到石墨烯上会在石墨烯中引入缺陷影响迁移率,化学气相沉积(CVD)和原子层沉积是常用的氧化物栅介质制备方法,可以先对石墨烯进行表面处理,如用NO₂处理或生长金属的方法来实现栅介质的沉积,但这种方法也会降低器件迁移率.有源层石墨烯的制备已有很多方法,如外延生长法、剥离法、CVD法、氧化石墨烯还原法等.目前石墨烯场效应晶体管大多都存在关态电流过大、开关电流比很小的问题,主要是石墨烯禁带宽度过窄,因此调节石墨烯的带隙至关重要,现在已有的调控带隙方法有量子限域法、化学掺杂法、外加电场调节法和引入应力法.

2004年,Novoselov小组^[1]在样品中观测到石墨烯的电场效应,以石墨烯下面300 nm厚的SiO₂层当作器件的背栅电介质,掺杂的硅基片当作背栅,这成为石墨烯金属氧化物半导体器件的突破性进展.2007年,顶栅结构的石墨烯场效应晶体管研究成功,证实了顶栅的存在会改变器件的性能^[31].随后,Liao等^[32]借鉴半导体工艺中的多晶硅自对准技术制备了以Co₂Si-Al₂O₃核壳结构作为栅极的石墨烯场效应晶体管,其截止频率高达300 GHz.2013年,北京大学前沿交叉学科研究院的Zhang等^[33]利用量子传输模拟的方法计算发现,当晶体管栅长缩短到40 nm时,截止频率达到300 GHz,当栅长缩短到几个纳米时,截止频率可达到几十个太赫兹(THz).2011年,美国Yu等^[34]采用CVD方法,在Si上生长出纳米晶体蓝宝石作为衬底的顶栅型石墨烯晶体管,击穿电流密度比在Si/SiO₂基底上生长的石墨烯晶体管的击穿电流密度提高了51%.量子隧穿的石墨烯双极场效应晶体管和横向异质结构场效应晶体管可以提高室温的开关比 I_{on}/I_{off} .2012年,英国的Britnell等^[35]采用原子层厚度的六方氮化硼(hBN)和MoS₂分别作为沟道的绝缘势垒层,制成了石墨烯场效应晶体管结构,室温下的 I_{on}/I_{off} 分别为50和10000.2013年,美国的Moon等^[36]对晶圆级石墨烯横向异质结构(沟道由石墨烯/氟化石墨烯/石墨烯构成)进行了

实验验证,通过电场进行栅偏置调制使常关断增强型横向异质结构晶体管的室温 I_{on}/I_{off} 达到10⁵.

石墨烯场效应晶体管虽然已有很大进展,但仍面临着诸多挑战:第一,石墨烯需要打开一个较大的带隙来提高器件的开关比,虽然在这方面已有很多研究,但带隙打开仍然存在带隙偏小、均匀性不好、稳定性较差的问题;其二,需要在工业上制备出大面积、高质量、无缺陷的石墨烯薄膜来克服石墨烯晶体管在工艺上的不可重复性;第三,因为石墨烯有双极性的电场效应,所以需要一种能有效控制石墨烯晶体管载流子类型的方法;第四,国内对石墨烯晶体管的研究相较于国外的研究和发展,起步较晚,因此研究进展包括工艺设计和研究方法都不是特别纯熟,有待进一步提高.

2.2 石墨烯集成电路

电子器件和电路是石墨烯应用的首选领域,也是研究最为广泛的方面,利用石墨烯载流子迁移率高、等比缩小特性优异等特点,制成了各种电子器件和电路.

双层石墨烯结构是制作逻辑晶体管的一种选择.2012年,美国的Habib组^[37]提出了一种新型的双层石墨烯纳米带横梁隧穿器件,具有负差分电阻特性,在此基础上,制成了石墨烯纳米带隧穿多态可挥发性随机存储器,与互补金属氧化物半导体(CMOS)随机存储器相比,每比特的存储密度是它的1.77倍,待机功率是它的9倍.2013年,马来西亚的Johari等^[38]采用SPICE方法对22 nm石墨烯纳米带场效应晶体管电路的性能进行了仿真,并与同尺寸金属氧化物场效应晶体管电路的性能进行了比较,该晶体管逻辑门的传输延迟提高了80%.2012年,德国半导体技术研究所的Wessely等^[39]采用无需转移的催化物CVD的方法与硅CMOS兼容的制作工艺,在SiO₂衬底上形成了第一代双层石墨烯晶体管,室温下 I_{on}/I_{off} 为 1×10^5 — 1×10^7 ,并在2013年将其应用于数字存储器^[40],在2014年,他们采用了新的制作工艺,报道了第二代双层石墨烯晶体管^[41],通过沉积的方法将钼结构层用于源/漏接触,使该晶体管的接触电阻降低到之前的1/10,且在2 in (1 in = 2.54 cm)的SiO₂衬底上同时制作出几百个双层石墨烯晶体管.

在石墨烯数字集成电路方面,2013年,英国剑桥大学的Sordan和Ferrari^[42]对多栅晶体管集成

电路进行了综合研究, 其中最具代表性的是, 在 CVD 的石墨烯上制作的全集成的环形振荡器, 其振荡频率大于 1 GHz, 还可以通过缩短栅长以及减小接触电阻和寄生电容来提高振荡频率, 该石墨烯环形振荡器可应用在 100 GHz 以上的数字和模拟系统中. 2014 年, IBM 的 Han 等^[43] 采用石墨烯的射频特性制作出接收机集成电路, 实现信号放大、滤波和下变频的功能, 该三级石墨烯放大集成电路的制作工艺与硅 CMOS 兼容, 完全保留了石墨烯晶体管的性能, 可用于无限通信中接收和保持 4.3 GHz 的载波信号. 将石墨烯单晶薄膜用于制作各种电路可使速度提高至 THz 级别: 在石墨烯存储器方面, 2013 年, 麻省理工学院开发出 THz 级石墨烯芯片, 该芯片制作的存储器存储密度可提高 10 倍以上, 为光信号的传输和处理提出了新思路; 在石墨烯移相器方面, 2014 年, Guo 等^[44] 提出了一种石墨烯栅控开关器件和缺陷接地结构, 并制作出了工作在 THz 以下的集成式压控移相器, 解决了在与集成电路兼容方面存在的限制问题; 在石墨烯接收模块方面, 2013 年, 美国的 Chen 和 Alu^[45] 采用石墨烯单层的电子掺杂技术设计了全石墨烯 THz 发射前端, 包括石墨烯互连、振荡器、倍频器、移相器、匹配网络和天线, 该全石墨烯太赫兹纳米电路模块的成功研制预示着石墨烯可以用于后硅时代的新兴 THz 通信和传感系统中.

石墨烯集成电路技术日益完善, 在以后的发展中仍有很大的提升空间: 在石墨烯逻辑器件和电路方面, 进一步优化石墨烯与衬底之间的接触, 使得迁移率的衰减达到最小化, 继续降低石墨烯晶体管在横向和纵向等比缩小中的寄生效应, 提高沟道栅调制效应, 继而提高本征电压增益和截止频率; 其次, 要进一步研究石墨烯的禁带宽度问题, 研发新的结构来解决石墨烯带隙迁移率补偿问题; 此外, 还需深入研究石墨烯材料的导电性和等离子特性, 使得石墨烯器件和电路有更高的性能.

3 石墨烯光电器件

3.1 石墨烯太阳能电池

石墨烯与 n 型硅衬底直接接触可以形成肖特基结, 在光照作用下, 硅衬底中的光生载流子被肖特基势垒诱发的内建电场收集, 产生光伏效

应. 2010 年, 清华大学的 Zhu 等^[46] 首次报道了石墨烯/硅肖特基结太阳能电池, 结构如图 1 所示. 石墨烯转移至硅衬底后, 通过范德瓦耳斯力吸附在 n 型硅衬底上, 在石墨烯与硅之间形成了肖特基结. 光照下, 在硅中产生光生载流子, 载流子扩散至内建电场后分离, 电子传输至硅的背电极, 空穴传输至石墨烯, 进而被前电极收集, 从而实现了将光能转换成电能, 最终制备的电池转换效率为 2.2%.

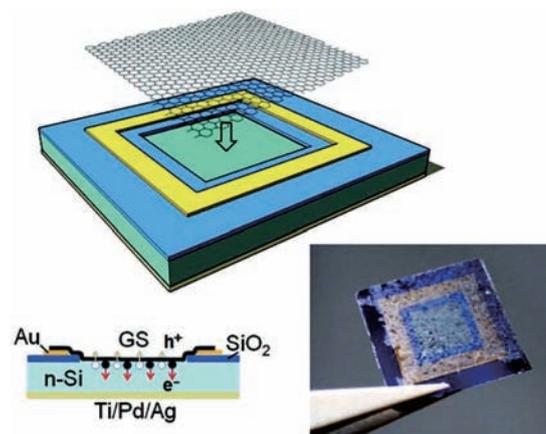


图 1 石墨烯/硅太阳能电池结构示意图^[46]

Fig. 1. Schematic diagram of graphene/silicon solar cell^[46].

为了提高石墨烯/硅电池的转化效率, 科研工作者又提出了各种改善方法: 表面抛光、化学掺杂和增加减反射膜等. 由于硅片表面抛光反射率会提高, 大约有 30% 的光被反射掉, 为了提高电池效率, 有研究者将硅刻蚀成纳米阵列使其具备限光效果. 2011 年, Zhu 等^[47] 又提出了纳米硅线与石墨烯结合制备电池的方法, 结构如图 2, 并且加入亚硫酰氯 (SOCl_2) 掺杂石墨烯的工艺, 器件的效率从 0.68% 提高到 2.6%. 2012 年, 清华大学微电子学研究所的 Xie 等^[48] 为了增大石墨烯与基底的接触面积, 同时能将光栅的微结构应用进去, 设计了如图 3 所示的结构, 其中减反射功能是通过在硅表面刻蚀形成矮小的微米状阵列来实现, 微观形貌如图 3(b) 所示, 最后通过聚 3,4-乙撑二氧噻吩 (PEDOT) 掺杂石墨烯, 改善石墨烯的导电性, 电池的转换效率从 1.29% 提升至 1.58%. 化学掺杂是一种极为有效的提高转换效率的方法, 化学掺杂的原理是: 掺杂剂均是吸电子物质, 当其吸附在石墨烯上, 能够实现石墨烯中的电子转移至掺杂剂上, 失去电子的石墨烯 p 型特性更加明显, 同时导电性也会

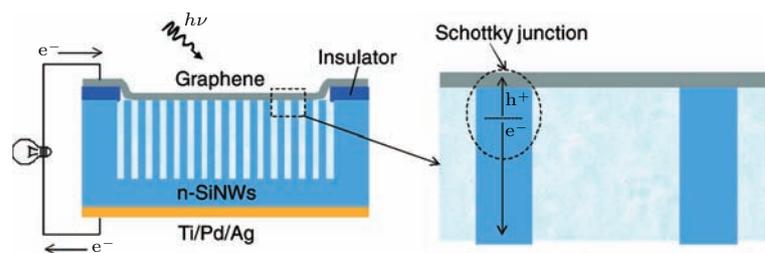


图2 纳米硅线与石墨烯结合的太阳能电池示意图 [47]

Fig. 2. Schematic diagram of a solar cell incorporating nanosilica and graphene [47].

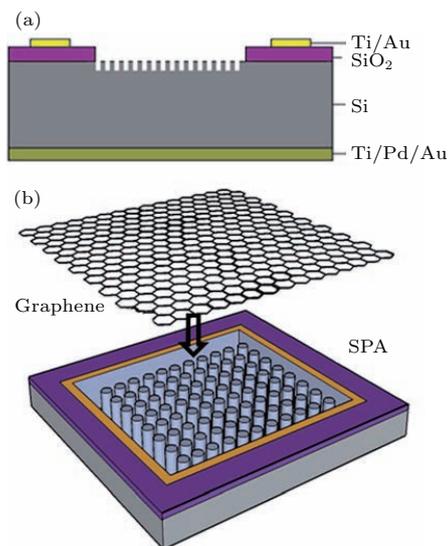


图3 (a) SPA 基板横截面结构示意图; (b) 构建 G/SPA 太阳能电池的石墨烯薄膜和 SPA 基板的三维原理图 [48]

Fig. 3. (a) The schematic structure of the cross-sectional SPA substrate; (b) the three-dimensional schematic image of the graphene film and SPA substrate that construct the G/SPA solar cell [48].

更好,使电池的开路电压与填充因子都得到提高,电池的光电转换效率也随之提高. 2012年, Miao 等 [49] 率先采用聚三氟甲磺酸胺 (TFSA) 掺杂, 效果十分明显, 经过 TFSA 掺杂后, 电池的短路电流密度和开路电压都有显著增加, 短路电流密度几乎增加一倍, 转换效率从 1.9% 增加至 8.6%. TFSA 是有效的石墨烯掺杂剂之一, 而且是非挥发性物质, 不同于硝酸等挥发性物质, 其掺杂效果明显, 且掺杂效果稳定. 2013年, 清华大学的 Kang 等 [50] 就 HNO_3 , SOCl_2 , H_2O_2 , HCl 等挥发性物质对石墨烯进行化学掺杂来提高石墨烯性能的专题进行了研究, 结果显示, 这些挥发性物质都能对石墨烯/硅电池的性能产生较大的影响, 结果如图 4 所示, 其中亚硫酰氯 (SOCl_2) 的效果较为明显. 减反射膜的引入也可以提高电池的转换效率. 2013年, 国家纳米

科学中心的 Fang 等 [51] 通过 HNO_3 掺杂、 TiO_2 溶胶作为减反射薄膜, 将石墨烯/硅太阳能电池的光电转换效率增大到 14.1%, 其电池结构和光照 J - V 曲线如图 5 所示. 采用 HNO_3 掺杂, 主要是对石墨烯进行掺杂改性, 提高电池效率. TiO_2 溶胶作为减反射薄膜能够促进光的吸收利用, 纳米线阵列虽然也能抑制光的反射, 但相应的表面缺陷多, 表面复合严重, 且石墨烯与硅的实际接触面积变小, 在抑制光的损失时却并不能显著提高太阳能电池的性能. 而 TiO_2 溶胶形成的减反射薄膜却能在克服这些缺点的同时促进光的吸收, 从而大幅度提高电池的光电转换效率. 在石墨烯与硅之间增加一层界面功能层也可提升器件效率, 通过在石墨烯与硅之间引入一层较薄的氧化石墨烯并结合化学掺杂剂光学减反的方法使器件效率提升, 其中氧化石墨烯层在其中实际起到了 p 型掺杂的作用.

石墨烯因其自身的优良特性在太阳能电池上有极好的应用, 石墨烯/硅肖特基结的引入也是一大改进. 目前, 石墨烯结太阳能电池的研究已有了长足的进展, 但其光电转换效率仍然有待提高. 主要存在以下一些问题: 其一, 石墨烯的规模化制备比较困难, CVD 法制备时间长、成本高、产量低, 且后续的工艺处理比较麻烦, 而氧化还原法虽然可以批量生产, 但制备出来的石墨烯缺陷多, 制备的太阳能电池的光电转换效率低, 因此高质量、低成本的批量制备方法有待提高; 其二, 石墨烯/硅太阳能电池的另一难点是组装过程中石墨烯的转移, 要实现石墨烯在硅表面的大面积转移还有一定的困难; 第三, 虽然石墨烯太阳能电池的光电转换效率相比于最初的方法已经有了很大的进步, 但与其他电池相比转换效率仍然不是很高, 需要新的工艺、新的方法来逐步完善和提升.

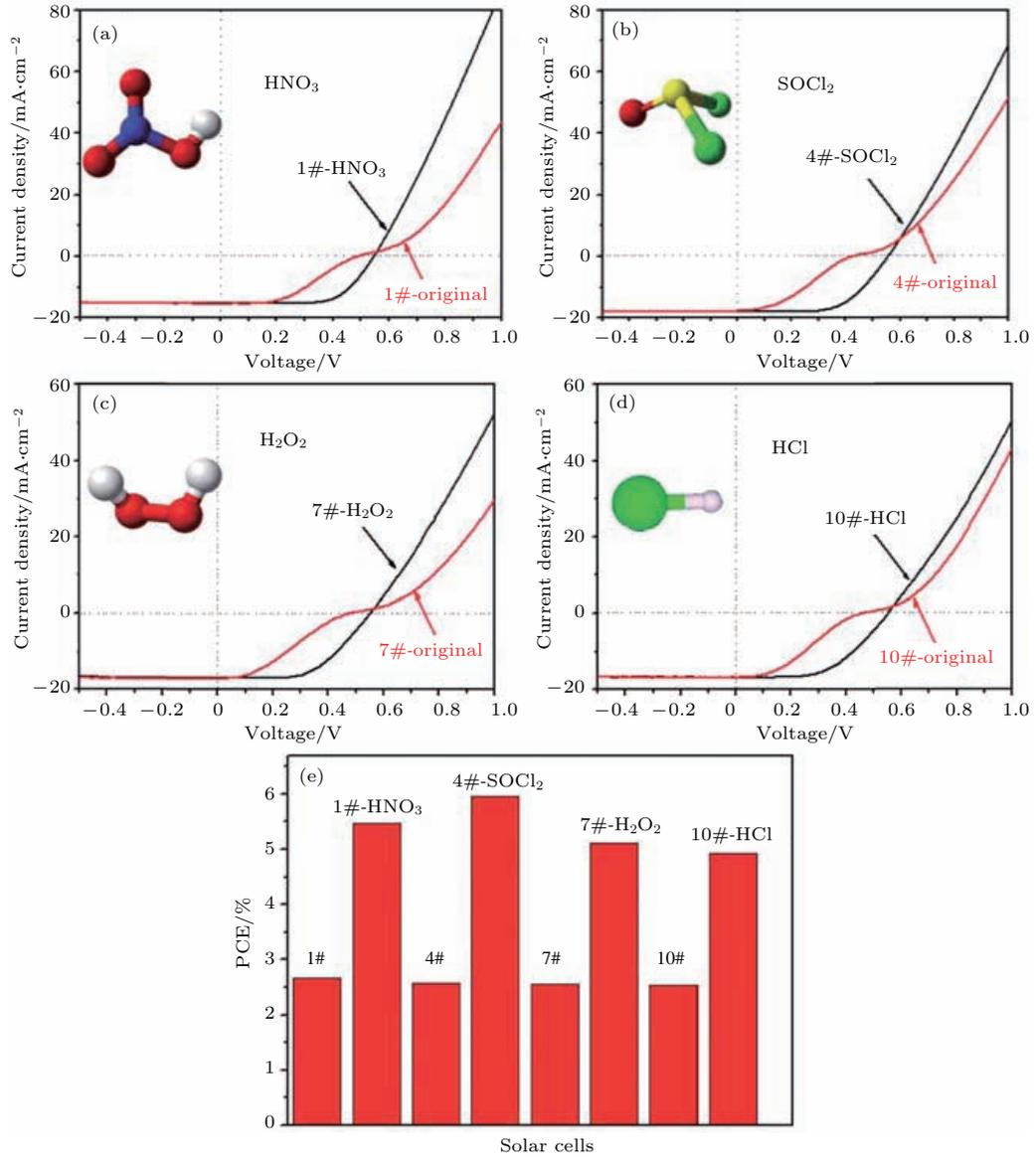


图4 电池分别在 HNO₃, SOCl₂, H₂O₂, HCl 掺杂前后的 *J-V* 曲线 [50]

Fig. 4. The *J-V* curves of the batteries before and after doping of HNO₃, SOCl₂, H₂O₂ and HCl, respectively [50].

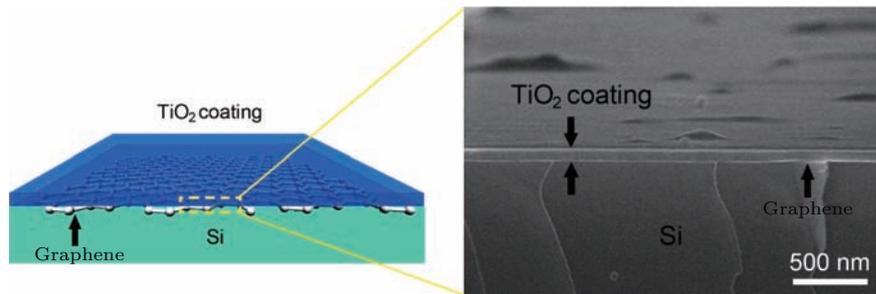


图5 石墨烯和 TiO₂-G-Si 太阳能电池的结构表征, 其中 TiO₂-G-Si 结构 (左) 和横截面扫描电子显微镜 (SEM) 图像示出了在 G-Si 电池顶部上均匀的 TiO₂ 涂层 (约 65 nm 厚度) [51]

Fig. 5. Structural characterization of graphene and the TiO₂-G-Si solar cell: Illustration of the TiO₂-G-Si structure (left) and cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) image showing a uniform TiO₂ coating (thickness of ~ 65 nm) on top of the G-Si cell [51].

3.2 石墨烯光电探测器

石墨烯/硅光电探测器是基于石墨烯/硅肖特基结来实现光电转换从而对光辐射进行探测的,其结构十分简单,只需将石墨烯与n型硅直接进行搭接,引出上电极及背电极即可构成一个简单的石墨烯/硅光电探测器.

2008年,东北师范大学的Luo等^[52]利用机械剥离的石墨烯制备出第一个硅基石墨烯探测器,结果显示,探测器在有无光照情况下的电流有明显的不同,但响应度极低,在80 V偏压下只有 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$. 2011年, Mueller等^[53]研究发现将探测器的结构改为不对称叉指型电极,这种结构会使得源漏偏压为零时净光电流不为零,从而在 $1.15 \text{ }\mu\text{m}$ 波长下响应度达到 $6.1 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$. 2013年, An等^[54]分别用单层和三层石墨烯做成类似结构的光电探测器,其光电探测性能的研究结果显示,该结构的石墨烯/硅光电探测器的可工作光谱范围是400—900 nm,在700—800 nm的探测效果最好,器件在 -2 V 偏压下的响应度达 $225 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$,探测度为 $7.69 \times 10^9 \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$. 石墨烯极大的比表面积和透明导电的特点,为后续采用各种化学或物理处理方法来改进器件的光电探测性能提供了便利,因此在1-萘羧酸处理后,器件的最佳响应光谱变宽,可达到900 nm以上,响应度也有了提高,增大到 $435 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$. 苏州大学功能纳米与软物质研究院的Jie等^[55]也是用类似的结构制备石墨烯/硅近红外光电探测器,采用多层石墨烯的结构进行搭接,测试其器件性能在零偏压下对850 nm入射光的响应度为 $29 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$,探测度达到 $3.9 \times 10^{11} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$. 还原氧化石墨烯是石墨烯的一种重要的衍生物,其先驱体氧化石墨烯还可以分散在多种溶剂中,对其进行掺杂改性从而提升器件性能十分方便. 清华大学的Zhu等^[56]采用滴涂还原法制备了还原氧化石墨烯/硅光电探测器,见图6,实验结果表明在400和500 °C还原温度下制备出的器件性能较好,性能测试显示在零偏压下对445 nm入射光的响应度为 $62.95 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$,探测度也达到了 $1.176 \times 10^{12} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$.

为了进一步提高石墨烯探测器的性能,研究人员主要就两方面进行改进,即界面改进和表面改进. 界面对异质结的性能有重要的影响,通过调节界面性质,可以很大程度地提高异质结的光电转

换性能. 对于肖特基结器件,一种常用的界面改进方法是在界面处增加一层氧化层,界面氧化层的厚度必须控制在一定的范围内,否则过厚的界面氧化层则会阻碍光生载流子的迁移,反而对器件性能产生不利影响. 清华大学的Zhu等^[57]通过在石墨烯与硅的界面处增加一层二氧化硅(图7),厚度为2 nm,该结构使石墨烯/硅光电探测器在零偏压下的暗电流降低,由 9.35 nA 下降到 0.1 nA ,探测度得到提升,由 $4.20 \times 10^{12} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ 提高到 $5.77 \times 10^{13} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$,增大了10倍,且保证了响应度及瞬态特性几乎不变,器件的性能大幅提升. 另一种界面改进的方法是构建特殊的界面形貌来提高器件对光的有效吸收,从而提高器件的探测性能. Kim等^[58]通过在石墨烯与硅之间引入多孔硅界面层,如此可有效增加界面的比表面积并增强器件对紫外光的吸收,使得器件的量子效率在400—500 nm光谱范围内达到50%—60%,与石墨烯/硅探测器在600 nm处的量子效率相当,显著提高了器件对紫外光的探测性能,该器件对400—500 nm入射光的响应度约 $200 \text{ mA}\cdot\text{W}^{-1}$. 表面改进同样可以增强器件光吸收,主要是利用表面层减小反射来实现的,因此引入的表面层必须具有良好的透光率以使足够的入射光子到达异质结界面,二氧化钛就是一种传统的光学减反材料.

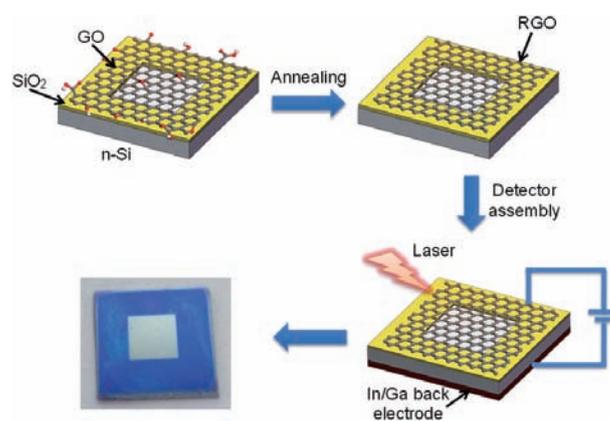


图6 还原氧化石墨烯/硅光电探测器^[56]

Fig. 6. Reduced graphene/silicon photodetector^[56].

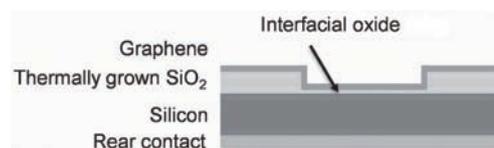


图7 SiO₂界面氧化层改进的石墨烯/硅光电探测器^[57]

Fig. 7. Improvement of graphite/silicon photodetector for interface oxide layer of SiO₂^[57].

Zhu等^[59]在石墨烯/硅光电探测器的表面引入了一层二氧化钛表面层,厚度约0.1 μm,如图8所示.对于波长较长的入射光,该表面层可以起到减小反射的作用,而对于短波长入射光,由于光子能量足够高,表面层中的电子可以吸收能量发生跃迁,形成电子空穴对,以电容耦合的方式将电子注入到石墨烯/硅光电探测器组成的回路中去,从而提高器件的光电探测性能.实验表明,涂有二氧化钛表面层的石墨烯光电探测器对420 nm入射光的光电转换效率可以提升72.7%,响应度和探测度也可分别提升18.6%和45.2%,达71.9 mA·W⁻¹和3.34 × 10¹³ cm·Hz^{1/2}·W⁻¹.用HNO₃蒸汽处理后,器件的响应度和探测度提升至91.9 mA·W⁻¹和4.65 × 10¹³ cm·Hz^{1/2}·W⁻¹.

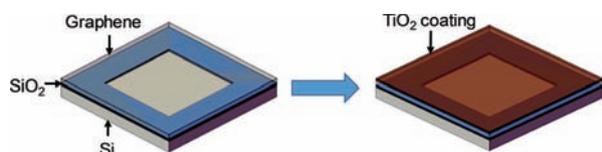


图8 TiO₂表面层改进的石墨烯/硅光电探测器^[59]

Fig. 8. Improvement of graphite/silicon photodetector for Surface Layer of TiO₂^[59].

石墨烯光电探测器的研究仍在继续,尚有一些有待提高的方面:石墨烯半导体异质结模型的一个很大的优势在于可在宏观条件下制备大面积的光电探测器件,但化学沉积法制备大面积石墨烯的工艺仍不够成熟,离规模化生产还有一定的距离;硅基石墨烯光电探测器的探测性能与其他类型的探测器相比仍有差距,但基于石墨烯/硅肖特基结良好的光电转换效率,其在性能上仍有提升的空间;硅基石墨烯光电探测器的最佳响应波长在890 nm附近,随着入射波长的减小,器件的探测性能逐渐降低,在紫外波段衰减严重,因此硅基石墨烯探测器在不同波段检测性能的研究仍有待提高.

3.3 石墨烯光电调制器

光调制器的原理是将信号加载到光上,从而改变光信号特征,衡量其性能的重要指标是调制带宽和调制速度.因为石墨烯特有的能带结构,因此调节石墨烯的费米能级可以实现通信波段的光调制.2011年,Liu等^[60]首次证明石墨烯波导集成光调制器的可行性,完成了石墨烯/硅光调制器,在实验中将CVD法生长的单层石墨烯转移到硅基条形波导上,结构如图9(a)所示,测试结果显示,石墨烯

调制器能在带宽为1.35—1.6 μm的范围内实现光调制.2012年,Koester和Li^[61]研究了双层石墨烯光调制器,其中下层的石墨烯作为可调的吸收体,上层石墨烯作为一个透明的电极,两层石墨烯之间采用绝缘层进行隔离,设计的波导结构如图9(b),仿真结果所示,在1.55 μm附近3 dB调制带宽超过120 GHz,但是调制深度仅仅为0.05 dB/μm.之后Liu等^[62]首次在实验室实现了双层石墨烯调制,实验显示,双层石墨烯结构能有效提高石墨烯和光的相互作用,石墨烯/硅基调制器具有较高的调制深度,可以达到0.16 dB/μm.

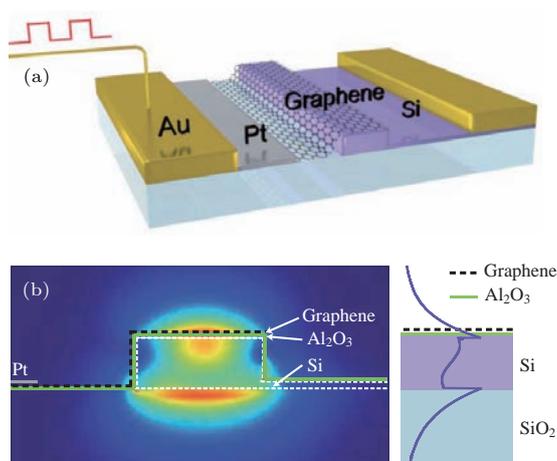


图9 石墨烯/硅波导集成光调制器结构示意图^[61]
(a) 器件的三维结构示意图; (b) 有限元仿真的截面图

Fig. 9. Schematic diagram of graphene/silicon waveguide integrated optical modulator^[61]: (a) The structure of the three-dimensional structure of the device; (b) the cross-section map of a finite element simulation.

为了进一步提高石墨烯与光的相互作用,可以改进波导结构.2011年,Kim等^[63]提出了脊型波导结构和掩埋结构的双层石墨烯光调制器,两种调制器中的双层石墨烯中间采用了7 nm厚的hBN作为填充,将双层石墨烯置于硅基光波导的中间,如图10所示.仿真结果表明,采用双层石墨烯结构能有效提高石墨烯与光的相互作用且不影响调制速率.此外器件的两端可以采用锥形的光栅耦合方式,提高光的耦合效率,调制器在光波导上加入了双层石墨烯,实现了电吸收调制器,其性能超过了当时的GeSi调制器和石墨烯基的吸收调制器.2014年,Mohsin等^[64]实现了插损为3.3 dB的石墨烯/硅电吸收调制器,在1550 nm附近的调制深度可达16 dB.2014年,成都电子科技大学的Liu等^[65]将四层石墨烯嵌入到基于绝缘体上硅(SOI)

的波导中实现条形光调制器, 进一步提高了石墨烯与光的相互作用, 如图 11 所示, 该结构中石墨烯不是均匀分布的, 而是采用了两个 GOG (graphene-on-graphene) 结构, 即由两层石墨烯与三层介质组成的结构, 将石墨烯设计为电极, 减少金属—石墨烯接触电阻的 50%. 仿真结果显示, 为了使光耦合效率最高, 需要对每一层 GOG 的位置进行优化, 优化后的电吸收光调制器的有源区长度仅仅为 5 μm , 实现消光比 34 dB、调制带宽 100 GHz、功耗 17.6 bit/s, 且该调制器偏振不敏感. 因为硅基微环调制器和硅基马赫-曾德尔调制器结构中, 引入二维材料石墨烯, 可以实现器件性能的提升. 2012 年, Midrio 等 [66] 首次设计了石墨烯辅助型硅基微环光调制器, 在硅基微环顶层部分加入了双层石墨烯, 仿真结果表明, 石墨烯/硅微环结构的调制器具有较低的工作电压和超低的功耗, 是实现低功耗光调制的一种有效的方法. 2012 年, 浙江大学的 Xu 等 [67] 基于石墨烯氧化物硅 (GOS) 的波导可以制成电吸收或电子折射调制器, 使用石墨烯作为活性介质, 提出了一种基于 GOS 结构的新型电折射马赫-曾德尔干涉仪 (MZT). 这种新的基于 GOS 的电子折射调制机理可以用于光通信的新型架构. 2014 年, 浙江大学的 Li 等 [68] 提出了一种石墨烯嵌入式的微环光调制器, 将夹层在双层氧化铝的石墨烯置于硅基光波导中, 模拟结果表明, 嵌入式的石墨烯/硅基环形调制器具有很强的谐振峰值波调谐能力, 且调制器的工作带宽高达 149 GHz, 消光比 22.13 dB. 2016 年, 东南大学的 Lu 等 [69] 提出了一种低传输损耗、高速、基于石墨烯的电吸收调制器, 其具有 1.55 μm 的等离子体激元波导. 在所提出的装置中, 双层石墨烯被放置在水平杂化等离子体激元波导的顶部以增强光-石墨烯相互作用. 各向异性石墨烯的面内介电常数的调节导致在工作带宽为 0.4 THz, 调制长度为 8.5 μm , 锥形硅耦合器用于波导耦合, 实现了 80% 的耦合效率.

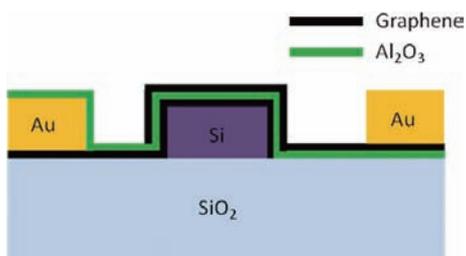


图 10 双层石墨烯调制器的结构 [63]

Fig. 10. The structure of double graphene modulator [63].

在石墨烯/硅光调制器的集成方面, 浙江大学的 Hao 等 [70] 首次提出了基于石墨烯的宽带光通信系统回路芯片的设想, 如图 12 所示. 将石墨烯光子器件集成到硅基平台上, 实现高速宽带的光调制、放大和探测等功能. 2014 年, Hu 等 [71] 首次在实验室展示了 10 Gb/s 的集成型石墨烯/硅光电调制器, 在 1550 nm 波段该调制器调制带宽可达 80 nm, 且性能可以与当时性能最好的锗-硅调制器媲美. 2016 年, Hu 等 [72] 理论分析和实验展示了 10 Gb/s 的石墨烯/硅光电调制器, 实验结果表明, 在 1580 nm 处有最低的插入损耗 3.8 dB, 最低的驱动电压仅为 2.5 V, 在 50 μm 长的混合石墨烯/硅器件上实现了温度的不敏感. 理论分析和实验结果有较好的一致性, 可见石墨烯/硅调制器具有良好的发展前景.

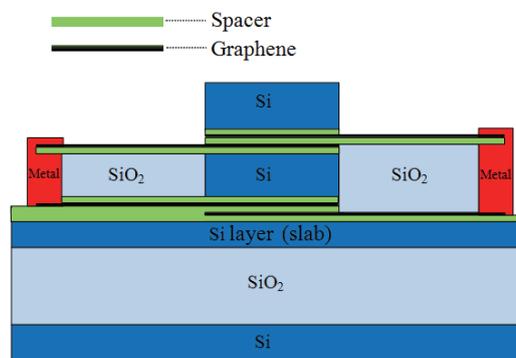


图 11 四层石墨烯/硅光调制器结构的截面图 [65]

Fig. 11. Cross-sectional view of four-layer graphene/silicon light modulator structure [65].

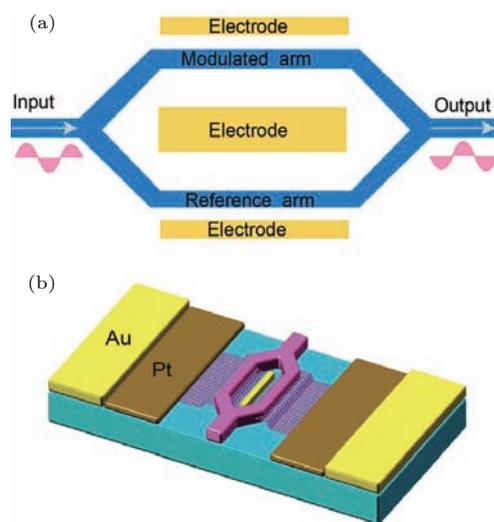


图 12 (a) MZI 调制器的顶视图; (b) MZI 调制器的三维视图 [70]

Fig. 12. (a) The top view of the MZI modulator; (b) the three-dimensional view of the MZI modulator [70].

石墨烯光电调制器的发展极为迅速, 效果也十分显著, 但器件的稳定性和可靠性仍有待提高, 在降低损耗的同时不影响器件的其他性能, 同时器件在实际应用上也需进一步地完善.

4 石墨烯基纳米发电机

近年来, 中国科学院纳米能源与系统研究所的王中林教授研究组基于纳米结构 ZnO 的压电效应实现了纳米发电机, 而且其性能不断提高, 人们期望借助自然的运动实现对器件的功能驱动, 而石墨烯的光电及机械特性很好地满足了这些要求. 韩国的研究人员采用 CVD 技术制备了大面积的石墨烯, 并通过掺杂等方法实现了电学特性的调控 [73-75]. 在此基础上, 他们进一步将石墨烯用于纳米发电机的制备, 首先在镀镍的硅片上采用 CVD 技术生长了面积达 5.08 cm 的石墨烯, 再将其剥离并转移到柔性聚合物衬底上, 形成一个电极, 然后在石墨烯电极上用水热法生长定向排列的 ZnO 阵列, 再覆盖一层石墨烯形成另一电极, 这就构成了一个可完全卷曲的纳米发电机的原型器件.

我们研究小组 [76,77] 使用石墨烯纳米鼓装置进行了纳米发电的相关研究, 石墨烯纳米鼓发电实验包括膨胀驱动式和气流驱动式两种发电类型. 研究

发现, 无论是在气体热膨胀的驱动下, 还是在氮气流体的直接冲击下, 石墨烯纳米鼓均能够产生上下运动并伴随有感应电流输出; 感应电流的方向由石墨烯纳米鼓的运动方向决定, 电流的大小与石墨烯振幅紧密相关.

当利用直接转移法将石墨烯转移到微米孔阵列衬底时, 石墨烯的表面形貌与衬底形貌完全一致. 然而用聚合物辅助转移时, 会得到完全不同的结果: 石墨烯将会悬浮在孔的上方, 形成一个类似于鼓的结构. 这样就能够得到一个石墨烯纳米鼓阵列的衬底, 如图 13 所示. 然后在石墨烯纳米鼓阵列衬底上, 用电焊笔将银胶点在石墨烯表面形成两个电极, 然后连接铜导线. 当石墨烯在纳米鼓阵列衬底时, 无感应电压; 当把石墨烯纳米鼓阵列放在热板上 (如图 14), 或氮气气流从上垂直吹向石墨烯纳米鼓阵列中心 (如图 15) 时, 纳米鼓会发生隆起和下陷, 产生了感应电压. 其原理是: 石墨烯碎片具有局域性的边缘磁距, 微米孔上 3—5 层的石墨烯是由很多单晶拼接、堆叠而成, 因此当石墨烯纳米鼓发生振动时单晶片层的垂直位移不同造成片层间发生相对运动, 进而切割临近片层的边缘磁感线, 当多个石墨烯单晶片层都有电流输出时, 就能够在石墨烯纳米鼓的两端检测到感应电动势了.

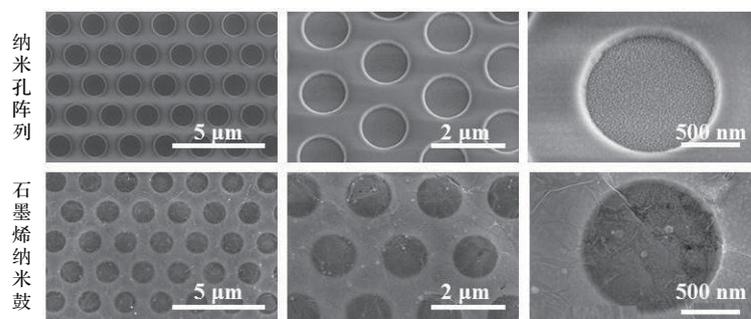


图 13 石墨烯纳米鼓的 SEM 图片 [77]

Fig. 13. SEM images of graphene nanodrums [77].

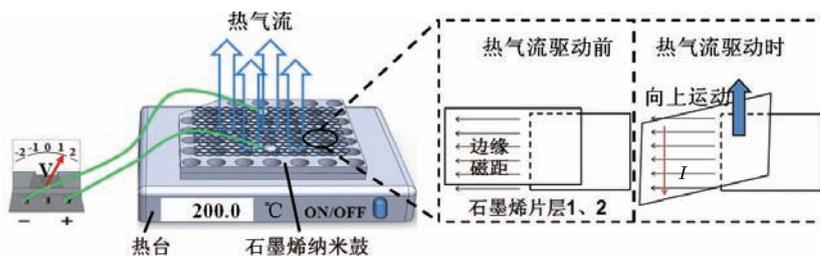


图 14 热驱动式石墨烯纳米鼓发电实验示意图 [77]

Fig. 14. Schematic diagram of heat-driven graphene nanodrum generator experiment [77].

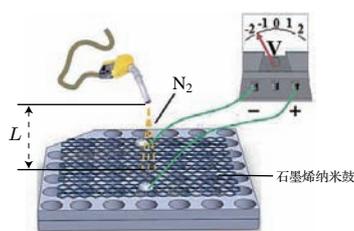


图 15 氮气流驱动式石墨烯纳米鼓发电实验示意图 [77]

Fig. 15. Schematic diagram of N₂ flow-driven graphene nanodrum generator experiment [77].

此外我们组 [78] 还利用激光对经过氟化硫等离子处理后的单层石墨烯进行局域还原研究, 如

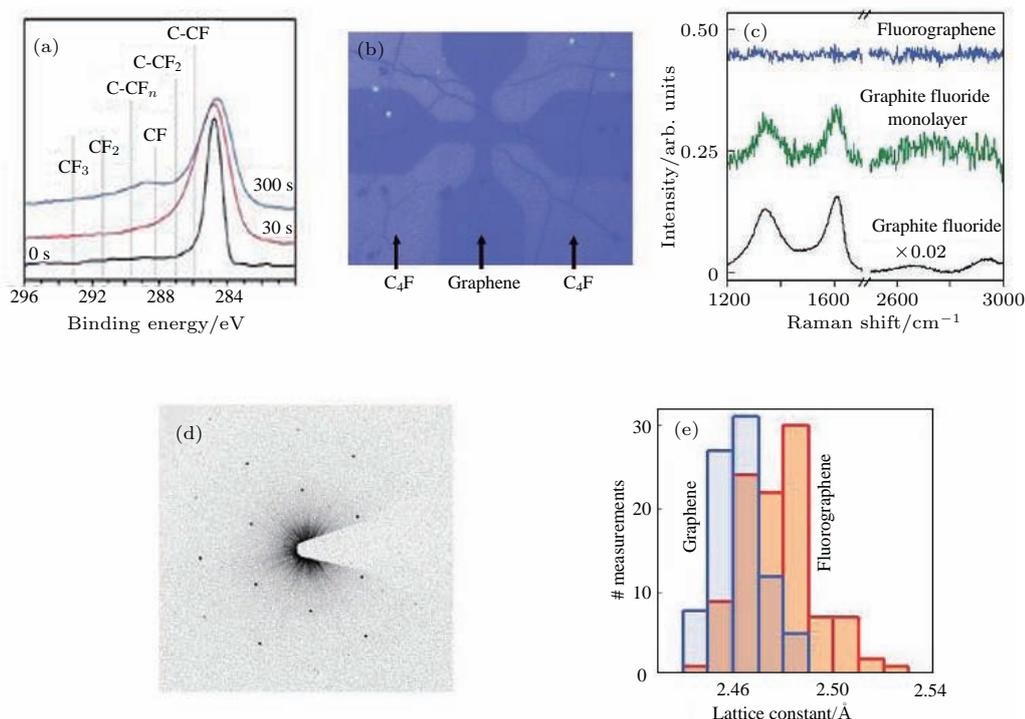


图 16 (a) 通过将 CVD 生长的石墨烯暴露在 XeF₂ 蒸汽中制得的氟化石墨烯的 X-射线光电能谱谱线; (b) 图形化的氟化石墨烯薄膜; (c) 完全氟化的石墨烯和氟化石墨的拉曼光谱; (d) 氟化石墨烯的透射电子显微镜衍射图像; (e) 石墨烯被氟化后晶格常数变大的统计数据, 暗示 sp² 成键向 sp³ 成键的转变 [78]

Fig. 16. (a) X-ray photoelectron spectroscopy spectra of the carbon peak for CVD graphene as it is exposed to XeF₂, confirming the binding of fluorine to the carbon lattice; (b) optical image of a patterned fluorinated graphene film, showing that fluorination of graphene induces transparency; (c) Raman spectra of fully fluorinated graphene and graphite fluoride; (d) transmission electron microscopy diffraction image of fluorographene; (e) an expansion of the in-plane lattice constant verifies that the fluorine is creating elongated sp³ bonds [78].

5 石墨烯传感器

石墨烯具有较大的比表面积、对外部环境敏感、高信噪比、高生物兼容性及高灵敏度等优势, 使其在传感器领域拥有巨大的发展潜力. 零带隙的石墨烯传感器可以通过栅压来调节费米能级使其拥

图 16. 研究发现, 通过调控氟化条件, 可以使只有单层石墨烯被选择性氟化, 其他层数的石墨烯很难被氟化. 由于氟化石墨烯是一种高质量的绝缘体, 而石墨烯是一种优良的半金属材料, 如果可以在氟化石墨烯表面做出图案化的石墨烯, 那么就可以构建全碳器件. 可以采用同样的氟化手段处理石墨烯, 然后利用拉曼激光对氟化石墨烯进行长时间的辐照, 并且同时检测氟化石墨烯的拉曼信号变化, 研究发现在激光照射的地方, 氟化石墨烯被局部还原了.

有空穴和电子两种载流子, 这样的双极性性质不仅可以使石墨烯获得多种传感信号, 而且可以调节传感器的灵敏度.

石墨烯气体传感器的工作原理是设备和气体分子作用时电导率发生变化, 吸附在石墨烯层的气体分子可以作为受体或供体, 引起设备电导率的增加或降低. 诺贝尔奖获得者 Geim 组在 2004 年首次

报道了石墨烯场效应晶体管气相传感器,以机械剥离的石墨烯作为传感元素,1 ppb的NO₂就可以对传感界面的电流造成干扰,测试霍尔效应就能够区分NO₂的吸附和解吸. Geim组开创性的工作引导了石墨烯气相传感器的发展,由此才有了之后的本征石墨烯的传感应用研究. 研究发现,本征石墨烯气体传感器只对NO₂和NH₃等少数气体有较高的灵敏度,并且多是通过加热使其吸附,但是掺杂了B和N等元素的功能化石墨烯对特定气体的选择性和灵敏度都上有所提升. 泰山学院的Li等^[79]研究发现CO, NO, NO₂和O₂吸附在硅掺杂石墨烯上的结构和电子特性,发现Si掺杂石墨烯可增强气体在石墨烯上的吸附,并对石墨烯的导电性也有较大的影响. 中国科学院金属研究所研发了一种支撑状的海绵状石墨烯制备的气体传感器,可以有效避免器件制备时的光刻过程^[80].

石墨烯在液相传感器中也有广泛应用. 2010年,国家纳米科学中心的Fang等^[81]研究了悬浮石墨烯场效应晶体管作为水溶液中传感器的性能,如图17所示. 在器件的电气测量期间原位进行石墨烯下的氧化硅衬底的蚀刻,可以系统地比较悬浮前后相同器件的传输性能. 值得注意的是,当石墨烯从SiO₂衬底的溶液中悬浮后,当频率噪声

的功率分别同时降低空穴和电子载体的1/2和1/6时,线性工作模式下的跨导增加了1.5倍和2倍. 悬浮的石墨烯装置被进一步证明是直接和实时的pH传感器,研究结果突出了石墨烯的生物电子学分辨率的基本参数数量化的重要性,并证明悬浮的纳米装置在化学和生物传感器方面很有吸引力. 2010年,国家纳米科学中心Fang等^[82]将十八硫醇修饰在机械剥离的石墨烯上,制得以SiO₂为介电层的背栅场效应管,实现了对水相中Hg²⁺的检测,检出限可达10 ppm. 除背栅场效应管传感器外,溶液场效应管也可用于金属离子的实时检测,新加坡南洋理工大学的Chen等^[83]通过微流控图案化技术获得了厘米级的大面积条纹化还原氧化石墨烯薄膜,并将其用于制备溶液栅场效应管传感器,通过引入对金属离子有特异结合的生物分子,实现了对金属离子高灵敏度、高选择性检测. 2014年,西安交通大学的Li等^[84]在二氧化硅层上制造了一种用作吸收液体离子的微容器的叉指式微型小切口,如图18所示. 研究结果表明,多层石墨烯通道场效应晶体管在室温下吸附测量的分子和离子后,响应比准单层石墨烯快;准单层石墨烯对pH值的分辨率和输出灵敏度都比多层石墨烯高出一个数量级. 该

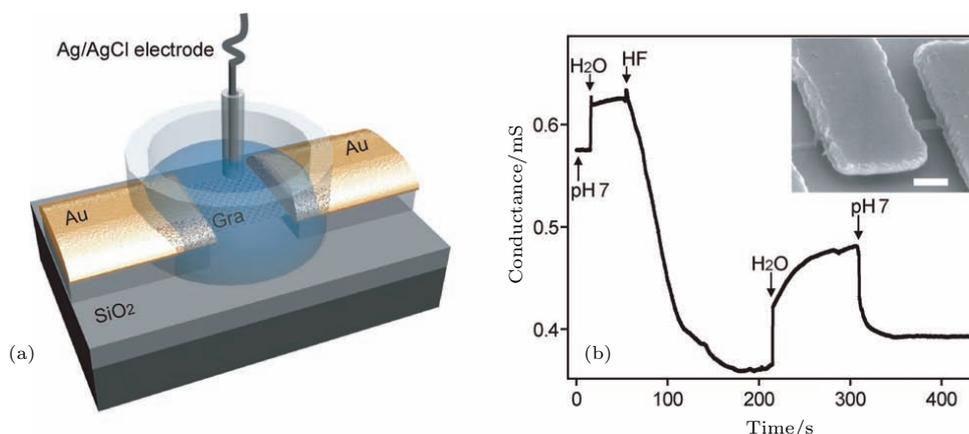


图17 石墨烯场效应晶体管在电解液中 (a) 实验装置的示意图,其中单层石墨烯通过Cr/Au触点在溶液中被支撑以桥接氧化物中的沟槽; (b) 在石墨烯下原位蚀刻SiO₂; 在将缓冲的HF加入聚二甲基硅氧烷(PDMS)室后,石墨烯的电导开始逐渐下降; 单层器件通常在50—100 s内稳定,表明石墨烯完全悬浮在溶液中; 箭头表示溶液在PDMS室中切换的时间; 插图显示了在溶液测量之后采用悬浮石墨烯装置的SEM图像,刻度棒为0.5 μm^[81]

Fig. 17. Graphene field effect transistor in the electrolyte solution. (a) Schematic representation of experimental setup where a single-layer graphene is supported in solution by Cr/Au contacts to bridge a trench in the oxide. (b) *In situ* etching of SiO₂ underneath graphene. The conductance of graphene starts to drop gradually after buffered HF was added to the polydimethylsiloxane (PDMS) chamber. Single-layer devices usually stabilize within 50 to 100 s, indicating the complete suspension of graphene in solution. Arrows indicate the time when solution was switched in the PDMS chamber. The inset shows a SEM image taken of a suspended graphene device after solution measurements. Scale bar is 0.5 μm^[81].

设备可应用于其他领域, 如气体传感器甚至生物传感器, 并且准单层石墨烯传感器适用于高分辨率的正常人体 pH 测试. 最重要的是, 根据不同的分析物测试要求选择合适的石墨烯结构的概念可以为石墨烯传感器提供新的见解.

在生物传感器方面, Dong 等^[85]在 CVD 法制备微米大小的石墨烯的基础上, 通过测试加入目标单链脱氧核糖核酸 (ssDNA) 前后的转移曲线的位移变化, 实现对 DNA 的溶液相检测, 并且检出限为 10 fM. 另外利用金纳米颗粒对石墨烯进行功能化并借助 S-Au 键可将 ssDNA 探针更有效、更多地固定在石墨烯上, 从而使传感器对 ssDNA 的检测上线从 10 nM 提高到 500 nM.

虽然石墨烯从发现至今只有十几年的时间, 但在传感器领域的巨大应用潜力日益彰显, 表现出优良的发展前景, 但需要注意的是石墨烯传感器研究还存在一些问题: 器件性能的可靠性、可重复性以及微型化后结构优化的困难性都不可低估; 对石墨烯结构与性质、石墨烯与待测物质之间的作用本质, 以及传感机理的研究还有待加强; 即使是可以传感的化学物质和生活性物质的种类也需要进一步丰富, 气相传感器还需要在器件结构设计等方面做深入的研究, 借以确保研究工作的质量, 拓展研究工作的领域.

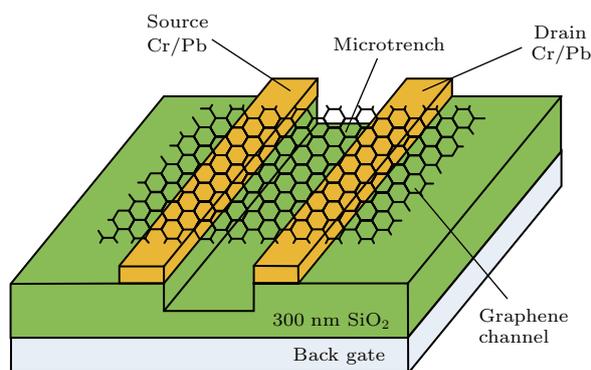


图 18 示意图, 其中微沟槽形成在源极和漏极之间的 300 nm 厚的 SiO₂ 层和 N⁺ 重掺杂硅衬底上, 石墨烯膜覆盖顶部并桥接源极和漏极, 测试分子将结合到悬浮石墨烯的双面^[84]

Fig. 18. Schematic diagram. The microtrench is formed on a 300 nm thick SiO₂ layer between the source and drain electrodes and N⁺ heavy doped silicon substrate. Graphene films cover the top and bridge the source and drain electrodes. The testing molecule would be bound to double sides of suspended graphene^[84].

6 结语与展望

石墨烯作为典型的二维材料, 具有透过率高、电导率高、柔韧性好、质轻、机械强度高和化学稳定性好等特点, 与硅结合所形成的器件, 制备简单, 工艺成本低, 应用极为广泛.

在晶体管方面, 石墨烯作为继硅之后的新一代半导体材料, 在此方面有着潜在的优势, 但仍面临着诸多挑战: 石墨烯需要打开一个较大的带隙来提高器件的开关比; 需要工业上制备大面积高质量无缺陷的石墨烯膜来克服石墨烯晶体管工艺上的不可重复性; 由于石墨烯有双极性的电场效应, 所以需要一种能有效控制石墨烯晶体管载流子类型的方法; 国内对石墨烯晶体管的研究比较晚, 因此工艺设计和研究方法都不是特别纯熟, 有待进一步提高. 在光电器件方面, 石墨烯可以均匀吸收所有频率的光, 其光电性能应用广泛, 并且石墨烯半导体异质结模型的一个很大的优势在于可在宏观条件下制备大面积的光电器件, 但化学沉积法制备大面积石墨烯的工艺仍不够成熟, 离规模化生产还有一定的距离; 硅基石墨烯光电器件的性能与其他类型的器件相比仍有些差距, 但基于石墨烯/硅肖特基结良好的光电特性, 并且可以优化器件的结构和制备工艺, 在性能上仍有提升的空间. 在传感器方面, 基于石墨烯较大的比表面积、对外部环境敏感、高信噪比、高生物兼容性、高灵敏度等优势, 在传感器领域具有很大的发展潜力, 但需要注意的是石墨烯传感器研究还存在一些问题: 器件性能的可靠性、可重复性以及微型化后结构优化的困难性都需要进一步的研究和完善; 对石墨烯与待测物质之间的作用本质以及传感机理的研究还有待加强.

文中所述的场效应晶体管、光电器件、纳米发电机和传感器, 只是石墨烯应用中的一部分, 这些应用虽然有很多的缺陷, 但同时也有很大的提升空间, 在未来研究工作中, 需要进一步改善石墨烯材料的制备工艺、优化器件的结构, 制备出高效、低成本和稳定性好的硅基底石墨烯器件. 相信石墨烯会发挥更加强大的作用, 会有更多性能优良的器件和设备应用于今后的生产和生活中.

参考文献

- [1] 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
- [2] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker S I, Seal S 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 1178
- [3] Huang X, Yin Z Y, Wu S X, Qi X Y, He Q Y, Zhang Q C, Yan Q Y, Boey F, Zhang H 2011 *Small* **7** 1876
- [4] 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
- [5] 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
- [6] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [7] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451
- [8] Novoselov K S, Jiang Z, Zhang Y, Morozov S V, Stormer H L, Zeitler U, Maan J C, Boebinger G S, Kim P, Geim A K 2007 *Science* **315** 1379
- [9] Hwang E H, Adam S, Das Sarma S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 186806
- [10] Nomura K, MacDonald A H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 256602
- [11] Chen J H, Jang C, Xiao S, Ishigami M, Fuhrer M S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 206
- [12] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, Novoselov S, Booth T J, Roth S 2007 *Nature* **446** 60
- [13] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [14] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [15] Han M Y, Ozyilmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805
- [16] Chen Z, Lin Y M, Rooks M J, Avouris P 2007 *Physica E* **40** 228
- [17] Trauzettel B, Bulaev D V, Loss D, Burkard G 2007 *Nat. Phys.* **3** 192
- [18] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951
- [19] Nilsson J, Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 045405
- [20] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820
- [21] Ewaldsson M, Zozoulenko I V, Xu H, Heinzl T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 161407
- [22] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574
- [23] Wang F, Zhang Y, Tian C, Girit C, Zettl A, Crommie M, Shen Y R 2008 *Science* **320** 206
- [24] Li Z Q, Henriksen E A, Jiang Z, Hao Z, Martin M C, Kim P, Stormer H L, Basov D N 2008 *Nat. Phys.* **4** 532
- [25] Xia F, Mueller T, Golizadeh-Mojarad R 2009 *Nano Lett.* **9** 1039
- [26] Gokus T, Nair R R, Bonetti A, Bohmler M, Ferrari A L, Hartschuh 2009 *ACS Nano* **3** 3963
- [27] Luo Z, Vora P M, Mele E J, Johnson C, Kikkawa J M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 111909
- [28] Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen P L 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 215502
- [29] Pop E, Mann D, Wang Q, Goodson K, Dai H J 2006 *Nano Lett.* **6** 96
- [30] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- [31] Lemme M C, Echemeyer T J, Baus M, Kurtz H 2007 *IEEE Electron Dev. Lett.* **28** 282
- [32] Liao L, Lin Y C, Bao M, Cheng R, Bai J, Liu Y, Qu Y, Wang K L, Huang Y, Duan X 2010 *Nature* **467** 305
- [33] Zhang J X, Wang L, Quhe R, Liu Q, Li H, Yu D, Mei W N, Shi J, Gao Z, Lu J 2013 *Sci. Rep.* **3** 1314
- [34] Yu J, Liu G, Sumant A V, Balandin A A 2012 *Nano Lett.* **12** 1603
- [35] Britnell L, Gorbachev R V, Jalil R, Belle B D, Schedin F, Mishchenko A, Goergiou T, Katsnelson M I, Eaves L, Morozov S V, Peres N M R, Leist J, Geim A K, Novoselov K S, Ponomarenko L A 2012 *Science* **335** 947
- [36] Moon J S, Seo H C, Stratan F, Antcliffe M, Schmitz A, Ross R S, Kiselev A A, Wheeler V D, Nyakiti L O, Gaskill D K, Lee K M, Asbeck P M 2013 *IEEE Electron Dev. Lett.* **34** 1190
- [37] Khasanvis S, Habib K M M, Rahman M, Narayanan P, Lake R K, Moritz C A 2012 *IEEE/ACM International Symposium on Nanoscale Architectures (NanoArch)* Amsterdam, the Netherlands July 4–6, 2012 p69
- [38] Johari Z, Hamid F K, Tan M L P, Ahmadi M T, Harun F K, Ismail R 2013 *J. Comput. Theor. Nanos.* **10** 1164
- [39] Wessely P J, Wessely Y F, Birinci E, Beckmann K, Riedinger B, Schwalke U 2012 *Physica E* **44** 1132
- [40] Wessely P J, Schwalke U 2013 *8th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era (IEEE DTIS)* New York, USA, March 26–28, 2013 p12
- [41] Wessely P J, Schwalke U 2014 *9th IEEE International Conference on Design and Technology of Integrated Systems In Nanoscale Era (DTIS)* Santorini May 6–8, 2014 p1
- [42] Sordan R, Ferrari A C 2013 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* Washington USA, December 9–11, 2013 p1
- [43] Han S J, Garcia A V, Oida S, Jenkins K A, Haensch W 2014 *Nat. Commun.* **5** 3086
- [44] Guo X, Wu X D, Xu Y, Yu B, Wu K 2014 *IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS)* Tampa USA, June 1–6, 2014 p1
- [45] Chen P Y, Alu A 2013 *7th Europe Conference on Antennas and Propagation (EuCAP)* Gothenburg Sweden April 8–12, 2013 p697
- [46] Li X M, Zhu H W, Wang K L, Cao A Y, Wei J Q, Li C Y, Jia Y, Li Z, Li X, Wu D H 2010 *Adv. Mater.* **22** 2743
- [47] Fan G F, Zhu H W, Wang K L, Wei J Q, Li X M, Shu Q K, Guo N, Wu D H 2011 *ACS Appl. Mater. Inter.* **3** 721

- [48] Feng T T, Xie D, Lin Y X, Zhao H M, Chen Y, Tian H, Ren T L, Li X, Li Z, Wang K L, Wu D H, Zhu H W 2012 *Nanoscale* **4** 2130
- [49] Miao X, Tongay S, Petterson M K, Berke K, Rinzler A G, Appletion B R, Hebard A F 2012 *Nano Lett.* **12** 2745
- [50] Cui T X, Lü R T, Huang Z H, Chen S X, Zhang Z X, Gan X, Jia Y, Li X M, Wang K L, Wu D H, Kang F Y 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 5736
- [51] Shi E Z, Li H B, Yang L, Zhang L H, Li Z, Li P X, Shang Y Y, Wu S T, Li X M, Wei J Q, Wang K L, Zhu H W, Wu D H, Fang Y, Cao A Y 2013 *Nano Lett.* **13** 1776
- [52] Liu N, Luo F, Wu H X, Liu Y H, Zhang C, Chen J 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1518
- [53] Mueller T, Xia F, Avouris P 2010 *Nat. Photon.* **4** 297
- [54] An X, Liu F, Jung Y J, Kar S 2013 *Nano Lett.* **13** 909
- [55] Lü P, Zhang X J, Zhang X W, Deng W, Jie J S 2013 *IEEE Electron Device Lett.* **34** 1337
- [56] Zhu M, Li X M, Guo Y B, Li X, Sun P Z, Zang X B, Wang K L, Zhong M L, Wu D H, Zhu H W 2014 *Nanoscale* **6** 4909
- [57] Li X M, Zhu M, Du M D, Lü Z, Zhang L, Li Y C, Yang T T, Li X, Wang K L, Zhu H W, Fang Y 2016 *Small* **12** 595
- [58] Kim J, Joo S S, Lee K W, Kim J H, Shin D H, Choi S H 2014 *ACS Appl. Mater. Inter.* **6** 20880
- [59] Zhu M, Zhang L, Li X M, He Y J, Li X, Guo F M, Zang X B, Wang K L, Xie D, Li X H, Wei B Q, Zhu H W 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 8133
- [60] Liu M, Yin X B, Ulin-Avila E, Geng B, Zentgraf T, Ju L, Wang F, Zhang X 2011 *Nature* **474** 64
- [61] Koester S J, Li M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 171107
- [62] Liu M, Yin X B, Zhang X 2012 *Nano Lett.* **12** 1482
- [63] Kim K, Choi J Y, Kim T, Cho S H, Chung H J 2011 *Nature* **479** 338
- [64] Mohsin M, Schall D, Otto M, Nocolak A, Neumaier D, Kurz H 2014 *Opt. Express* **22** 15292
- [65] Ye S, Wang Z, Tang L, Zhang Y, Lu R, Liu Y 2014 *Opt. Express* **22** 26173
- [66] Midrio M, Boscolo S, Moresco M 2012 *Opt. Express* **20** 23144
- [67] Xu C, Jin Y C, Yang L Z, Yang J Y, Jiang X Q 2012 *Opt. Express* **20** 22398
- [68] Du W, Li E P, Hao R 2014 *IEEE Photon. Tech. L.* **26** 2008
- [69] Huang B H, Lu W B, Li X B, Wang J, Liu Z 2016 *Appl. Opt.* **55** 5598
- [70] Hao R, Du W, Li E P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 061116
- [71] Hu Y T, Pantouvaki M, Brems S, Asselberghs I, Huyghebaert C, Geisler M, Alessandri C, Baers R, Absil P, van Thourhout D 2014 *60th Annual IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* San Francisco USA, December 15–17, 2014 p561
- [72] Hu Y T, Pantouvaki M, Campenhout J V, Brems S, Asselberghs I, Huyghebaert C, Absil P, van Thourhout D 2016 *Laser Photon. Rev.* **10** 307
- [73] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [74] Shin H J, Choi W M, Choi D, Han G H, Yoon S M, Park H K, Kim S W, Jin Y W, Lee S Y, Kim J M, Choi J Y, Lee Y H 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 15603
- [75] Choi D, Choi M Y, Choi W M, Shin H J, Park H K, Seo J S, Park J, Yoon S M, Chae S J, Lee Y H, Kim S W, Choi J Y, Lee S Y, Kim J M 2010 *Adv. Mater.* **22** 2187
- [76] Huang W, Wang G L, Gao F Q, Qiao Z T, Wang G, Tao L, Chen M J, Yu F, Yang H C, Sun L F 2014 *Nanoscale* **6** 3921
- [77] Huang W B, Zhao Y, Wang G L, Qiao Z, Gao F Q, Wang X W, Wang G, Deng Y, Fan X K, Zhang J, Duan R F, Qiu X H, Sun L F 2015 *RSC Adv.* **5** 34065
- [78] Wang G 2015 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: National Center for Nonoscience and Technology) (in Chinese) [王钢 2015 博士学位论文 (北京: 国家纳米科学中心)]
- [79] Zou Y, Li F, Zhu Z H, Zhao M W, Xu X G, Su X Y 2011 *Eur. Phys. J. B* **81** 475
- [80] Yavari F, Chen Z, Thomas A V, Ren W, Cheng H M, Koratkar N 2011 *Sci. Rep.* **1** 166
- [81] Cheng Z, Li Q, Li Z, Zhou Q, Fang Y 2010 *Nano Lett.* **10** 1864
- [82] Zhang T, Cheng Z, Wang Y, Li Z, Wang C, Li Y, Fang Y 2010 *Nano Lett.* **10** 4738
- [83] Sudibya H G, He Q, Zhang H, Chen P 2011 *ACS Nano* **5** 1990
- [84] Li X, Shi J J, Pang J C, Liu W H, Liu H Z, Wang X L 2014 *J. Nanomater.* **2014** 547139
- [85] Dong X C, Shi Y M, Huang W, Chen P, Li L J 2010 *Adv. Mater.* **22** 1649

SPECIAL TOPIC — Hybrid silicon/graphene and related materials and devices

Research status and development graphene devices using silicon as the substrate*

Wu Pei¹⁾²⁾ Hu Xiao¹⁾²⁾ Zhang Jian¹⁾²⁾ Sun Lian-Feng^{1)†}

1) (CAS Key Laboratory of Nanosystem and Hierarchical Fabrication, CAS Center for Excellence in Nanoscience, National Center for Nonoscience and Technology, Beijing 100190, China)

2) (College of Materials Science and Opt-electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 4 July 2017; revised manuscript received 6 September 2017)

Abstract

Graphene, a two-dimensional sheet of sp^2 -hybridized carbon material, possesses excellent properties, such as high carrier mobility, high electrical conductivity, high thermal conductivity, strong mechanical strength and quantum anomalous Hall effect. So graphene quickly lights the enthusiasm for its research and application due to its superior performance. The silicon-based graphene devices are compatible with traditional silicon-based semiconductor technology. The combination of silicon-based graphene devices and silicon-based devices can greatly improve the overall performances of semiconductor devices. With the optimization of graphene preparation process and transfer technology, graphene devices using silicon as the substrate will show promising potential applications.

With the scaling of device, the heat dissipation, power consumption and other issues impede the integration of silicon-based devices. Graphene provides a possible solution to these problems. In this paper, we summarize the graphene application in field effect transistor. The bandgap of graphene is zero, which will have adverse effect on the switching ratio of the device. In order to solve this problem, a variety of methods are used to open its bandgap, such as the quantum confinement method, the chemical doping method, the electric field regulation method, and the introduction stress method. In the field of optoelectronic devices, graphene can evenly absorb light at all frequencies, and its photoelectric properties have also been widespread concerned, such as photoelectric detector, photoelectric modulator, solar cell, etc. At the same time, graphene, as a typical two-dimensional material, possesses superior electrical properties and ultra-high specific surface area, and becomes the hottest material in high sensitivity sensors.

Keywords: graphene, field effect transistor, optoelectronic devices, sensor

PACS: 81.05.ue, 85.30.Tv, 85.60.-q, 42.81.Pa

DOI: [10.7498/aps.66.218102](https://doi.org/10.7498/aps.66.218102)

* Project supported by the Major Nanoprojects of Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2016YFA0200403) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51472057).

† Corresponding author. E-mail: slf@nanoctr.cn