

高性能石墨烯霍尔传感器

黄乐 张志勇 彭练矛

High performance graphene Hall sensors

Huang Le Zhang Zhi-Yong Peng Lian-Mao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 218501 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.218501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218501>

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

石墨烯沟道全自旋逻辑器件开关特性

[Switching characteristics of all-spin logic devices based on graphene interconnects](#)

物理学报.2017, 66(20): 208501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.208501>

基于石墨烯电极的 Co-Salophene 分子器件的自旋输运

[Spin-dependent transport properties of a Co-Salophene molecule between graphene nanoribbon electrodes](#)

物理学报.2017, 66(19): 198503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.198503>

## 专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

## 高性能石墨烯霍尔传感器\*

黄乐 张志勇<sup>†</sup> 彭练矛<sup>‡</sup>

(北京大学电子系, 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京 100871)

(2017年8月7日收到; 2017年9月16日收到修改稿)

本文回顾了石墨烯霍尔传感器的相关研究工作. 通过改善石墨烯生长转移和霍尔元件的微加工工艺, 石墨烯霍尔元件和霍尔集成电路都展示出超越传统霍尔传感器的优异性能. 石墨烯霍尔元件的灵敏度、分辨率、线性和温度稳定性等重要指标都优于传统商用霍尔元件. 通过开发一套钝化工艺, 霍尔元件的稳定性有了明显提升. 结合石墨烯材料的特点, 展示了石墨烯在柔性磁传感和多功能传感领域的新颖应用. 此外, 成功实现了石墨烯/硅互补型金属-氧化物-半导体(CMOS)混合霍尔集成电路, 并进行了应用展示. 通过发展一套低温加工工艺(不超过180 °C), 将石墨烯霍尔元件制备在硅基CMOS芯片的钝化层上, 从而与硅基CMOS电路实现了单片集成. 本文的研究结果表明石墨烯在霍尔磁探测方向拥有重大的性能优势, 在产业化应用中有巨大发展潜力.

**关键词:** 石墨烯, 霍尔传感器, 霍尔元件, 霍尔集成电路

**PACS:** 85.30.Fg, 85.75.Nn

**DOI:** 10.7498/aps.66.218501

## 1 引言

## 1.1 霍尔传感器及其对材料的要求

霍尔传感器是目前使用最为广泛、应用领域最为广阔的磁传感器<sup>[1]</sup>. 霍尔传感器是根据霍尔效应的基本原理制备而成. 如图1(a)所示, 当在沟道材料的水平端 $V_1$ 和 $V_2$ 之间添加一个恒定的电源激励(电压或者电流均可), 在垂直于平面的磁场激励下, 载流子发生偏转, 在传感器竖直端 $H_1$ 和 $H_2$ 会产生一个正比于磁感应强度的电压信号 $V_H$ . 与其他磁传感器相比, 霍尔传感器具备的性能优点包括: 无接触、抗干扰性强、线性度高等<sup>[2]</sup>. 霍尔传感器的主要应用领域有: 电流探测、机械探测和地磁场探测. 图1(b)为霍尔元件进行电流探测的示意图. 在通电导线的周围存在着正比于电流大小的磁场信号.

在测试中环绕导线的磁芯将磁通汇聚在磁路中, 利用固定于标定位置的霍尔传感器测试施加在霍尔元件的磁场, 进而推算得到电流的大小. 基于霍尔元件的电流探测器广泛应用于漏电监控、电子元件可靠性监测和工业控制等安全领域. 霍尔元件的另一类应用领域是机械传感. 具体而言, 借助霍尔传感器可以实现包括位置、角度、速度、转速和加速度在内的多种机械物理量的传感功能.

如图1(c)所示, 将一个小磁体放置在待测目标物体上, 霍尔元件放置于待测物体旁. 伴随着待测物体的转动, 磁体也会周期性地经过霍尔元件表面, 进而对霍尔元件施加一个周期性变化的磁场激励信号. 通过测量电压信号的频率, 就能精确得到待测物体的转速. 霍尔元件的另一类应用是地磁场探测. 如图1(d)所示, 目前手机中使用的指南针功能大多是利用霍尔元件探测地磁场完成的. 地磁场

\* 国家重点研发计划纳米科技重点专项项目(批准号: 2016YF0201900)、国家自然科学基金(批准号: 61390504, 61621061)和北京市科学技术委员会先导与优势材料创新项目(批准号: D161100002616001-3)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zy Zhang@pku.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: lmpeng@pku.edu.cn

的大小约为0.5 Gs (G, 1 G = 10<sup>-4</sup> T), 使用高灵敏度的霍尔传感器进行地磁场探测是非常合适的。

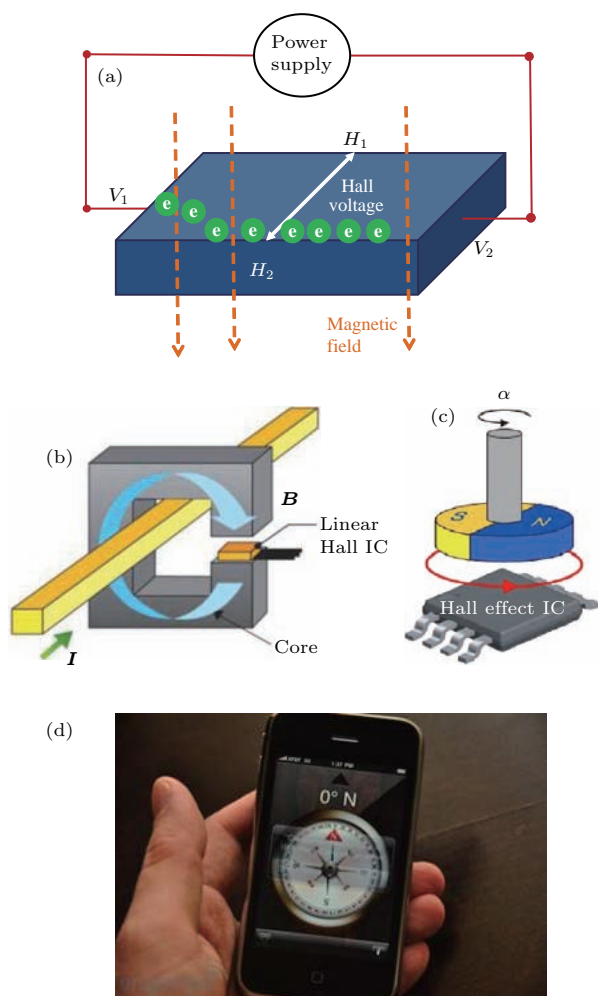


图1 霍尔传感器及其应用 (a) 霍尔效应原理图; (b) 霍尔传感器在电流探测的应用; (c) 霍尔传感器在机械探测的应用; (d) 霍尔传感器在地磁探测的应用  
 Fig. 1. Hall sensors and applications: (a) Schematics of Hall effects; (b) the current detection application of Hall sensors; (c) the mechanical detection application of Hall sensors; (d) the geomagnetism detection application of Hall sensors.

从19世纪70年代霍尔效应发现以来, 霍尔元件最初是由金属材料制备而成的. 金属材料的载流子浓度很高, 因此这个时期霍尔元件的灵敏度很低, 性能较差. 从20世纪40年代开始, 随着半导体技术的蓬勃发展, 低载流子浓度、高迁移率的III-V族半导体材料和硅开始成为霍尔元件的主流制备材料. 目前市场上制备霍尔元件的主流材料为砷化镓(GaAs)<sup>[3]</sup>、砷化铟(InAs)<sup>[4]</sup>和铟化铟(InSb)<sup>[5]</sup>等III-V族材料和异质结二维电子气材料. 这些材料具备高载流子浓度、较薄的厚度, 霍尔元件的性能非常优异. 这几种材料都拥有很高的迁移率、较

低的载流子浓度, 在磁探测的几项性能指标上各有所长, 没有任何一种材料能够取得压倒性的优势. 例如在灵敏度和分辨率上, InSb霍尔元件最好; 而GaAs材料的霍尔元件的温度稳定性最优. 20世纪60年代后, 随着集成电路技术的兴起和不断成熟, 人们逐渐意识到单个霍尔元件往往难以满足实用的要求, 因此开始出现了霍尔元件搭配信号处理电路而成的霍尔集成电路产品. 而目前主流的霍尔集成电路是硅的单片式霍尔集成电路和由III-V族霍尔元件和硅基电路构成的分立式霍尔集成电路<sup>[2]</sup>.

接下来分析霍尔传感器的主要参数及其对材料和制备工艺的需求. 霍尔传感器的参数包含性能指标和可靠性指标两大类. 其中性能指标衡量的是传感器对磁感应强度的探测能力, 包括灵敏度和分辨率两个指标. 灵敏度表征的是传感器对磁场信号的敏感程度. 如果将输出的V<sub>H</sub>和输入的磁场信号(B)绘制在同一张图表里, 那么这条曲线的斜率代表的就是霍尔传感器的绝对灵敏度(absolute sensitivity, S<sub>A</sub>)<sup>[1,2]</sup>, 定义式如下:

$$S_A = \frac{\partial V_H}{\partial B}. \quad (1)$$

绝对灵敏度除了与材料本身的特性相关外, 还与激励的电压或者电流大小成正比. 如果剔除掉电源对灵敏度的影响, 就能够得到霍尔传感器的电流/电压相对灵敏度(S<sub>I</sub>, S<sub>V</sub>)<sup>[1,2]</sup>, 即

$$S_I = S_A / I_C = \frac{\partial V_H}{\partial B} \frac{1}{I_C}, \quad (2)$$

$$S_V = S_A / V_C = \frac{\partial V_H}{\partial B} \frac{1}{V_C}. \quad (3)$$

经过霍尔效应的微观推导, 可以得到霍尔元件的相对灵敏度的决定式如下<sup>[1]</sup>:

$$S_I = \frac{1}{nqd}, \quad (4)$$

$$S_V = \mu \frac{W}{L}, \quad (5)$$

其中q为电子的电荷量, d为材料的厚度. 根据(4)和(5)式, 如果要得到高灵敏度的霍尔元件, 则希望沟道材料具备低载流子浓度n、薄(小d)、高迁移率μ和高宽长比(W/L)等特性. 目前商用的III-V族霍尔元件的S<sub>I</sub>约为200 V/(A·T)<sup>[6]</sup>.

分辨率定义为霍尔传感器能够探测的最小磁感应强度(resolution, B<sub>min</sub>), 表征传感器的探测精度. 制约分辨率的因素除了灵敏度外, 还有传感器的噪声电压<sup>[1,2,7,8]</sup>. 通过噪声电压和灵敏度的比值

可以测算出传感器的分辨率<sup>[7,8]</sup>:

$$B_{\min} = \frac{V_H}{S_A} = \frac{N_V}{S_A} = \frac{P_V^{0.5}}{S_A}, \quad (6)$$

(6) 式中,  $N_V$  表示霍尔元件的噪声电压,  $S_A$  代表器件的绝对灵敏度. 根据(6)式, 如果要获得精度更高的霍尔元件, 器件应当具备更低的噪声电压和更高的绝对灵敏度<sup>[7,8]</sup>. 霍尔元件的主要应用频段是低频, 其电学噪声主要是由  $1/f$  噪声所主导<sup>[7,8]</sup>. 根据已发表的研究结果, 霍尔元件由  $1/f$  噪声主导的噪声电压与材料的迁移率呈现负相关关系<sup>[7,8]</sup>. 也就是说, 材料的迁移率越高, 则噪声越低. 因此综合考虑噪声和灵敏度两个因素, 高分辨率的霍尔元件的制备材料应满足高迁移率、低载流子浓度和很薄的厚度等条件. 在已报道过的霍尔元件的工作中, 在低频段下 III-V 族霍尔元件的最佳分辨率为  $2.85 \text{ mG/Hz}^{0.5}$ <sup>[9]</sup>, 二维电子气霍尔元件的分辨率最佳可以达到  $5 \text{ mG/Hz}^{0.5}$ <sup>[10]</sup>.

霍尔元件的可靠性指标衡量的是传感器工作的稳定性和可靠程度, 包括线性度、温度稳定性和失调电压三个指标. 线性度表征的是霍尔元件  $V_H$ - $B$  曲线的线性相关程度, 可以由线性误差 (linearity error,  $\alpha$ ) 定量衡量<sup>[1]</sup>. 线性误差指的是实际测量的霍尔电压与完美线性拟合的霍尔电压相差的百分比<sup>[1]</sup>:

$$\alpha = \frac{V_H - V_H^0}{V_H^0} \times 100\%, \quad (7)$$

式中  $V_H$  代表实际测量的霍尔电压,  $V_H^0$  代表线性拟合出的霍尔电压. 线性误差产生的原因主要是磁阻效应<sup>[1]</sup>. 受限于电压模式下的几何与物理磁阻效应, 传统的霍尔元件的线性误差在  $0.1 \text{ T}$  的磁场范围内仅可以保持在  $\pm 10\%$  以内<sup>[11]</sup>. 在许多实际应用中,  $10\%$  的误差造成的信号偏差是难以容忍的. 但是目前商用的霍尔元件大都难以解决这一技术难点, 只能在电流模式下工作.

温度稳定性表征的是霍尔传感器的性能随温度的敏感程度, 一般由温度系数 (temperature coefficient,  $\gamma_T$ ) 来定量衡量<sup>[1]</sup>:

$$\gamma_T = \frac{1}{S} \frac{\partial S}{\partial T}, \quad (8)$$

(8) 式中  $S$  代表霍尔元件的灵敏度,  $T$  代表霍尔元件的工作温度. 对于传统材料而言, 本征的载流子浓度与温度应服从指数分布:  $n_i \propto \exp(AT)$ . 因此灵敏度随温度的变化是较为敏感的, 传统的霍尔元件的温度稳定性受到了很大的限制. 一般而言, 商用

霍尔传感器的温度系数都在  $1000 \text{ ppm/K}$  左右<sup>[12]</sup>. 因此, 想要得到更高温度稳定性的霍尔传感器, 则希望降低材料的温度依赖程度.

失调电压表征的是霍尔传感器在零磁场下的霍尔电压. 在理想情况下, 霍尔传感器的失调电压应该等于零. 但是在实际应用中, 由于沟道材料的不均一性和几何尺寸的非对称性, 失调电压总是存在的. 市场上传统霍尔元件的失调电压典型值为  $10 \text{ mV}$  (在激励电压等于  $3 \text{ V}$  的情况下)<sup>[6]</sup>. 为了降低霍尔传感器的失调电压, 可以通过改进制备工艺提升沟道材料的均一性和器件结构的对称性<sup>[6]</sup>, 达到降低失调电压的目的.

根据以上的分析, 可以总结出高性能霍尔传感器的制备材料和工艺需要具备以下条件: 高迁移率、薄、低载流子浓度、较弱的磁阻效应、较弱的温度依赖性、高度均一的材料特性和成熟完备的器件制备工艺.

## 1.2 石墨烯制备霍尔传感器的优势

石墨烯作为一种新型的二维材料, 其制备霍尔传感器的优势包括以下 5 点:

1) 高迁移率. 本征的悬空石墨烯材料在室温下的迁移率最高可以达到  $200000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>[13]</sup>. 石墨烯材料的超高载流子迁移率能够提升霍尔元件的灵敏度, 降低霍尔元件的低频噪声, 进而优化传感器的分辨率.

2) 超薄的厚度. 石墨烯仅有单原子层薄, 理论厚度仅有  $0.335 \text{ nm}$ . 根据(4)式, 超薄的厚度有利于提升霍尔传感器的灵敏度. 正是由于石墨烯的超薄厚度, 可以轻易地通过对衬底的修饰和工艺的改进来调控、设计石墨烯的材料特性和霍尔元件的传感性能. 石墨烯在垂直方向上的超薄厚度为传感系统集成节省了空间, 为之后进行三维集成电路的开发奠定了基础.

3) 柔性. 石墨烯具备天然的柔性和机械特性, 能够耐受很强的拉伸和形变, 因此石墨烯有望应用于柔性传感、可穿戴电子器件、柔性显示、透明电极等领域中<sup>[14,15]</sup>. 这是传统硬质材料所不能实现的性能特性, 柔性霍尔传感器能够拓展新颖的应用领域.

4) 特殊的能带结构. 石墨烯是一种半金属材料, 其导带和价带在狄拉克点处相连接, 并没有禁带. 石墨烯的特殊能带结构使其与传统半导体的载流子浓度随温度的变化关系有明显不同. 石墨烯材



料本征的载流子浓度随温度的变化关系服从平方关系:  $n \propto T^2$  [16]. 在库仑散射主导的载流子输运区域, 石墨烯材料的迁移率基本上并不随温度有明显的变化 [17]. 因此, 特殊的能带结构使石墨烯的温度稳定性要远优于传统的本征半导体材料. 此外, 在库仑散射机理占据主导地位的器件中, 由于石墨烯特殊而对称的能带结构, 石墨烯霍尔元件的物理磁阻和几何磁阻效应将弱于传统的半导体材料 [1]. 因此石墨烯霍尔元件在电压模式下的线性度理论上将远优于传统材料霍尔元件 [1]. 因此, 石墨烯特殊的能带结构使石墨烯霍尔元件具备更高的温度稳定性和更好的线性度. 这是传统的半导体材料所无法拥有的材料特性优势.

5) 简单的加工工艺. 虽然石墨烯具备众多传统材料难以比拟的优异性能, 但不可否认的是: 石墨烯材料的发展依然处于初级阶段, 石墨烯自身的工艺系统还很不完备. 这一缺陷在与发展了半个多世纪的成熟硅基技术相比时显得尤为突出. 在选择石墨烯的应用方向时, 其工艺的复杂程度应该是需要考察的重要因素. 如果选择利用石墨烯进行一种工艺非常复杂、实验条件非常苛刻的电子元件的加工, 那么加工过程结束后石墨烯材料的性能将会受到很大程度的损失, 石墨烯材料的性能优势将会大打折扣. 与之相对, 石墨烯霍尔元件的加工工艺非常简单. 石墨烯的材料优势能够通过简单的工艺步

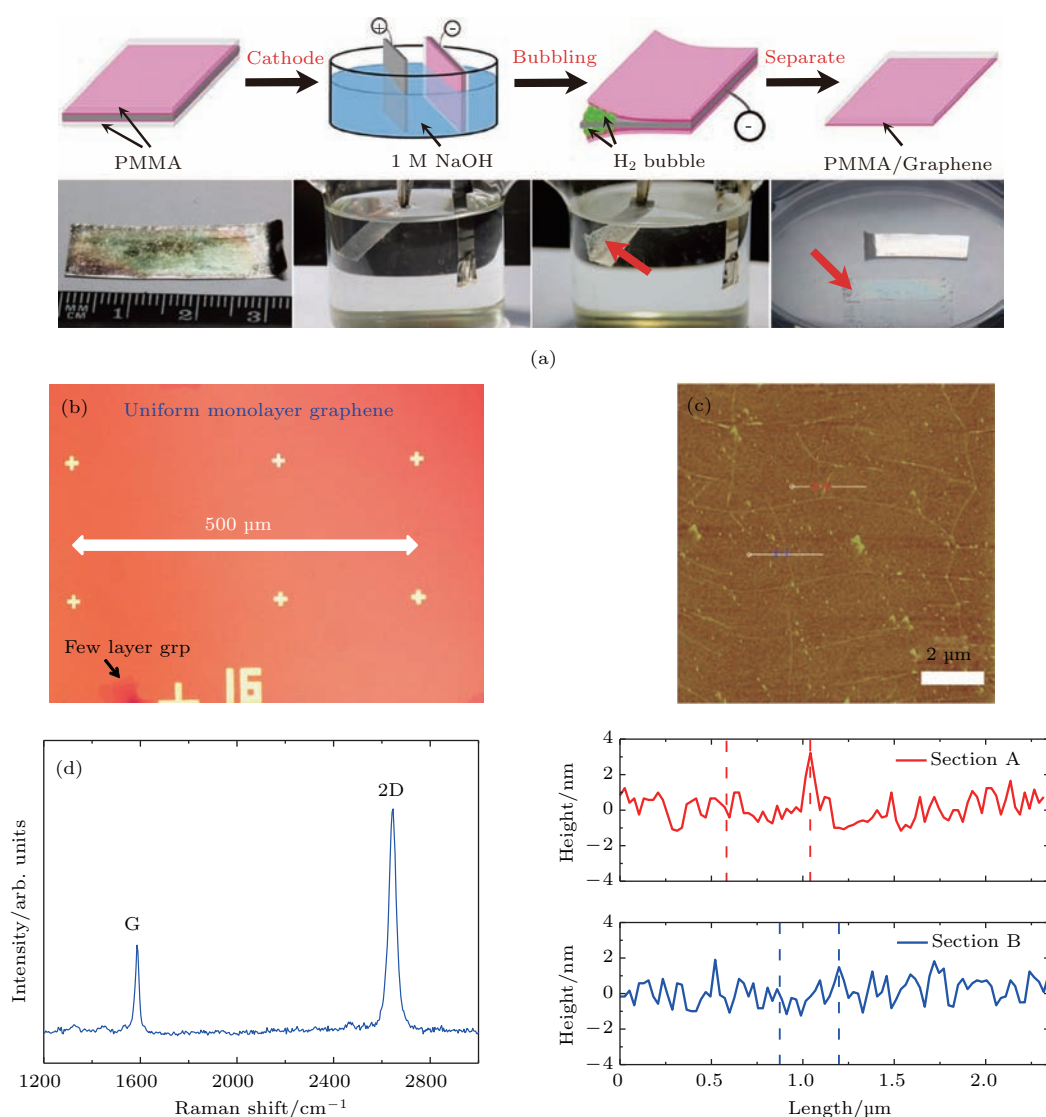


图2 石墨烯材料的制备和表征 (a) 气泡法转移石墨烯的流程图 [23]; (b) 石墨烯材料的光学照片; (c) 石墨烯材料的AFM测试结果; (d) 石墨烯材料的拉曼表征结果

Fig. 2. The preparations and characterizations of graphene: (a) Process flow of transferring graphene by bubbling method [23]; (b) optical image of as-transferred graphene; (c) AFM results of graphene; (d) Raman results of graphene.

骤转化为霍尔器件的性能优势. 石墨烯霍尔元件的加工工艺所需步骤较少, 不涉及200 °C以上的高温工艺, 并且可以通过微加工手段批量化生产, 与硅基互补型金属-氧化物-半导体 (complementary metal-oxide-semiconductor, CMOS) 技术的兼容性很高<sup>[18]</sup>.

值得一提的是, 制备霍尔元件并不需要材料具备带隙. 总体而言, 石墨烯的优良特性能够借助霍尔传感器得到充分发挥, 石墨烯本身的性能短板也可以得到良好规避. 因此石墨烯是一种非常适合制备霍尔传感器的材料.

## 2 石墨烯霍尔传感器的加工制备

### 2.1 高质量石墨烯材料的批量制备

制备高质量的石墨烯材料是制作高性能霍尔传感器的重要基础. 根据前文的分析, 用于制备霍尔传感器的石墨烯材料需要满足以下4个条件: 单层、完整无破洞、高迁移率和低载流子浓度. 目前已报道的石墨烯材料的常见生长方法包括机械剥离法<sup>[19]</sup>、还原氧化石墨烯法<sup>[20]</sup>、碳化硅表面外延生长法<sup>[21]</sup>和化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法<sup>[22]</sup>等. 其中机械剥离法、还原氧化石墨烯法和外延生长法都有自身的技术缺陷, 只有CVD方法能够满足批量可控、成本低廉、易于转移的高性能单层石墨烯生长需求. 在实验中选用金属铂 (Pt) 作为CVD生长石墨烯的衬底<sup>[23]</sup>. 与铜 (Cu) 衬底相比, Pt衬底有以下3点技术优势: 1) 更高的熔点; 2) Pt的热膨胀系数比Cu更接近石墨; 3) Pt拥有更高的碳溶解率. 在生长完成后, 采用气泡法将石墨烯从Pt上转移至目标衬底上<sup>[23]</sup>, 具体方法如图2(a)所示. 在转移中, 将Pt置于氢氧化钠溶液中电解, 借助PMMA将石墨烯无损高效地转移下来. 与传统的湿法腐蚀方法相比, 气泡转移方法有以下两点优势: 1) 金属衬底可以循环利用, 节约成本; 2) 不引入腐蚀产生的化学杂质, 制备得到的石墨烯更干净. 图2(b)展示的是利用Pt衬底生长, 气泡法转移至二氧化硅 (silicon dioxide, SiO<sub>2</sub>) 衬底的石墨烯的光学照片. 从图2(b)可以看出石墨烯材料非常干净完整, 超过95%的区域为单层石墨烯. 图2(c)展示的原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 测试结果进一步证明了石墨烯材料的平整度很高, 绝大多数区域起伏在2 nm以内. 样品表面不存在明显的杂质颗粒, 证明生长转

移过程非常干净. 在图2(d)展示的光学拉曼表征结果中, 并没有观测到缺陷峰D峰, 证明石墨烯材料的缺陷很少; 2D峰和G峰的强度比值约等于2.5, 证明样品是高质量的单层石墨烯. 综上所述, 我们通过CVD法生长石墨烯, 并采用气泡法将石墨烯转移至目标衬底上; 并通过多种表征方法证明得到的石墨烯非常干净完整, 95%以上区域为单层, 具备很高的质量. 高质量的石墨烯材料为后期制备高性能石墨烯霍尔传感器铺平了道路.

### 2.2 石墨烯霍尔传感器的加工

在获得了高质量的石墨烯材料后, 下一步就是进行霍尔传感器的加工制备. 在实验上一般可以通过光学光刻和电子束光刻两种方法进行霍尔传感器的批量制备. 光学光刻工艺成本较低, 制备效率高, 适用于大规模的器件制备. 如图3(a)所示, 我们采用光学光刻的方式制备了石墨烯霍尔元件<sup>[24]</sup>. 工艺步骤为: 1) 光学光刻图形化石墨烯沟道, 氧等离子体刻蚀多余石墨烯材料形成沟道; 2) 光学光刻图形化金属电极, 电子束蒸发镀膜蒸镀钛/金 (Ti/Au) 电极; 3) 将制备的霍尔元件置于AR 300-70中去除光刻残胶. 图3(b)所示为通过光学光刻制备得到的石墨烯霍尔元件的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 照片. 我们制备的81个石墨烯器件中, 70个器件工作正常, 良率达到了86.4%. 通过测试石墨烯的底栅转移曲线, 可以批量提取出石墨烯器件的迁移率和狄拉克点电压 ( $V_{\text{Dirac}}$ ). 如图3(c)所示, 石墨烯的迁移率均值为3000 cm<sup>2</sup>/(V·s),  $V_{\text{Dirac}}$ 均值为0 V, 且分布非常集中. 霍尔元件的磁探测结果如图3(d)所示, 霍尔元件的电流相对灵敏度达到了1200 V/(A·T). 以上结果表明采用光学光刻手段批量制备的石墨烯霍尔元件具备较高的电学性能和磁探测特性.

采用光学光刻的方法制备石墨烯霍尔元件的缺点在于工艺中光学光刻胶的残留较为严重, 影响了石墨烯材料和器件的性能. 电子束光刻工艺引入的残胶较少, 因而得到的器件性能会更好, 且版图的设计也更加灵活. 采用电子束光刻工艺步骤与光学光刻类似, 区别在于在完成了氧等离子体刻蚀和电子束蒸发镀膜后, 不需要进行残胶去除的工艺. 图4(a)展示的是通过电子束光刻工艺批量制备的石墨烯霍尔元件, 图4(b)展示的是一个典型石墨烯器件的底栅转移曲线<sup>[25]</sup>. 通过拟合曲线的方法,

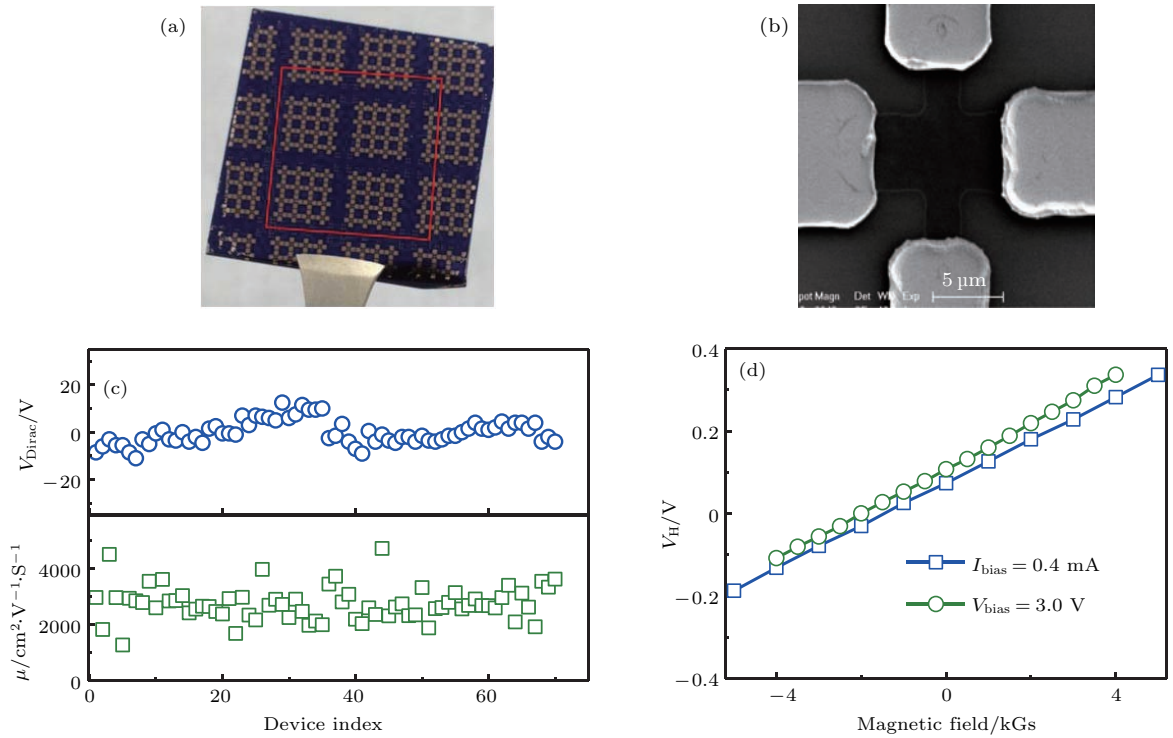


图3 通过光学光刻技术批量制备的石墨烯霍尔元件 [24] (a) 霍尔元件阵列图; (b) 石墨烯霍尔元件的 SEM 照片; (c) 全部元件的主要性能统计图; (d) 元件的磁场响应特性, 其电流灵敏度为 1200 V/(A·T)

Fig. 3. Graphene Hall elements fabricated by optical lithography methods: (a) Optical images of Hall elements; (b) SEM of graphene Hall elements; (c) statistical result of graphene devices; (d) magnetic response of graphene Hall elements, and the current-related sensitivity is 1200 V/(A·T).

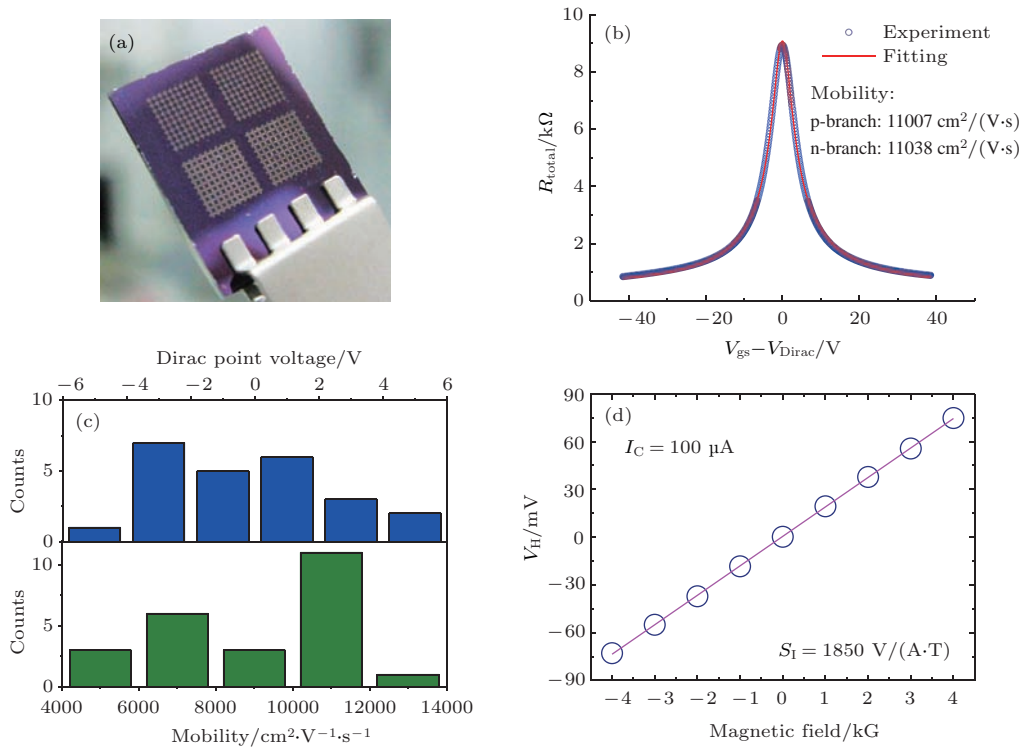


图4 通过电子束光刻技术批量制备的石墨烯霍尔元件 (a) 霍尔元件阵列图; (b) 典型器件的转移曲线 [25]; (c) 石墨烯器件性能统计; (d) 典型霍尔元件的磁场响应特性, 其电流灵敏度为 1850 V/(A·T)

Fig. 4. Graphene Hall elements fabricated by EBL methods: (a) Optical images of Hall elements; (b) transfer curves of a typical graphene device [25]; (c) statistical result of graphene devices; (d) magnetic response of graphene Hall elements, and the current-related sensitivity is 1850 V/(A·T).



得到石墨烯  $n$  支的迁移率为  $11038 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,  $p$  支为  $11007 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 石墨烯材料的  $V_{\text{Dirac}}$  为  $3 \text{ V}$ , 证明石墨烯的载流子浓度很低, 受到的掺杂效应很弱. 石墨烯超高的载流子迁移率和低载流子浓度不仅证明了生长转移得到的石墨烯材料的质量非常高, 也代表所制备器件的微加工工艺非常干净, 保持了石墨烯本征的超高性能. 图 4(c) 展示的是石墨烯电学性能的统计结果, 迁移率的均值为  $8800 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,  $V_{\text{Dirac}}$  的均值约为  $0 \text{ V}$ . 得益于石墨烯材料的高电学性能, 霍尔元件在磁响应测试中展示出优异的性能. 图 4(d) 描绘的是典型霍尔元件的  $V_{\text{H}}-B$  曲线, 在电流模式下典型器件的电流相对灵敏度达到了  $1850 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ .

石墨烯霍尔传感器的制备工艺优势有以下两点. 1) 石墨烯霍尔元件的制备工艺比传统半导体元件的制备工艺更加简单. 传统的 III-V 族霍尔元件为了形成复杂的异质结构, 其工艺步骤一般在 10 步以上. 与之相对, 石墨烯霍尔元件的工艺一共包括生长、转移、刻蚀、镀膜和钝化五个步骤, 工艺相对而言得到了非常大的简化. 我们都知道石墨烯作为一种新材料, 其工艺相对于传统材料而言是较为不成熟的. 因此, 复杂的加工工艺流程对于石墨烯而言可能就意味着令石墨烯材料优势的丧失. 霍尔元件简单的加工工艺令石墨烯的材料优势得以保存, 同时也成为了相比传统霍尔元件的一大优势. 2) 石墨烯霍尔元件的加工工艺温度较低, 与硅基 CMOS 的工艺兼容性高. III-V 族霍尔元件在制备过程中需要引入  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  以上的高温工艺, 与硅基 CMOS 电路难以单片集成. 这是因为高温工艺会令硅基电路的金属互联线、掺杂和栅极介质层发生失效, 无法正常工作; 反观石墨烯霍尔传感器的工艺流程, 所有的温度可以控制在  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  以下<sup>[18]</sup>, 经过优化甚至可以控制在  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  以下; 因此, 石墨烯霍尔元件的工艺在理论上和硅基 CMOS 工艺拥有更高的兼容性, 这代表石墨烯霍尔元件可以借助硅基 CMOS 电路的辅助优化自己的性能, 实现更为强大的功能.

### 3 高性能石墨烯霍尔元件

#### 3.1 石墨烯霍尔元件的性能优化

霍尔元件的性能主要体现在灵敏度和分辨率两个参数上. 具备优异性能的霍尔元件不仅能

够探测更微小的磁场信号, 也可以降低后端放大电路的成本. 目前利用二维电子气原理制备的 III-V 族异质结型霍尔元件的灵敏度最高可以达到  $2750 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ <sup>[26]</sup>, 分辨率为  $2.85 \text{ mG}/\text{Hz}^{0.5}$ <sup>[9]</sup>. 在早期石墨烯霍尔元件的研究工作中<sup>[27-29]</sup>, 石墨烯材料的性能较低, 霍尔元件的工艺较为粗糙, 导致石墨烯霍尔元件的性能较低. 石墨烯成型器件中的迁移率在  $3000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  以下, 霍尔元件的灵敏度水平在  $1000 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ , 分辨率在  $10 \text{ mG}/\text{Hz}^{0.5}$  左右, 与最好的 III-V 族霍尔元件有较大差距. 为了优化石墨烯霍尔元件的灵敏度和分辨率, 我们在以下两个方面进行了工艺优化: 1) 用 APTES (aminopropyltriethoxysilane) 对衬底进行了修饰. APTES 不仅能够使石墨烯和衬底更加亲和, 转移更加完整, 而且能够改善石墨烯和衬底之间的界面, 优化石墨烯的跨导和狄拉克点位置<sup>[7,24]</sup>; 2) 将沟道尺寸设计为长  $160 \text{ }\mu\text{m}$ 、宽  $50 \text{ }\mu\text{m}$ . 长宽比大于  $3:1$ , 几何因素基本不影响灵敏度<sup>[30]</sup>; 较大的沟道尺寸有利于降低石墨烯器件的低频噪声, 进而优化霍尔元件的分辨率. 正是由于以上两个方面工艺的优化, 我们制备的石墨烯材料具备极高的迁移率 (典型值  $7000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) 和极低的载流子浓度 (典型值  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ )<sup>[8]</sup>. 图 5(a) 所示为石墨烯霍尔元件的  $V_{\text{H}}-B$  图, 从图中可以得到霍尔元件的电流相对灵敏度为  $2364 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ . 器件在展示出极高灵敏度的同时, 线性误差依然能够维持在  $\pm 5\%$  以内. 极高的载流子迁移率和较大的器件尺寸使得霍尔元件的低频电学噪声很低 (如图 5(b) 所示)<sup>[8]</sup>, 在  $3 \text{ kHz}$  下噪声功率约为  $10^{-15} \text{ V}^2/\text{Hz}$ . 根据 (6) 式, 高灵敏度和低噪声的共同优化使石墨烯霍尔元件拥有极高的分辨率. 如图 5(c) 所示, 霍尔元件的分辨率在  $3 \text{ kHz}$  下达到了  $1 \text{ mG}/\text{Hz}^{0.5}$ . 为了系统评价石墨烯霍尔元件的性能, 我们将目前已发表的高性能 III-V 族、石墨烯、二维电子气霍尔元件与我们所制备的霍尔元件的灵敏度和分辨率共同绘制在图 5(d) 中. 从图 5(d) 可以清楚地看到我们所制备的石墨烯霍尔元件拥有极高的灵敏度和最优的分辨率, 这使霍尔元件的位置处于图中最佳的左上角. 这表明石墨烯霍尔元件的性能指标已经超越了普通商用的霍尔元件 (电流相对灵敏度典型值  $200 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ <sup>[2]</sup>), 并可以与最好的 III-V 族异质结型霍尔元件相比拟.



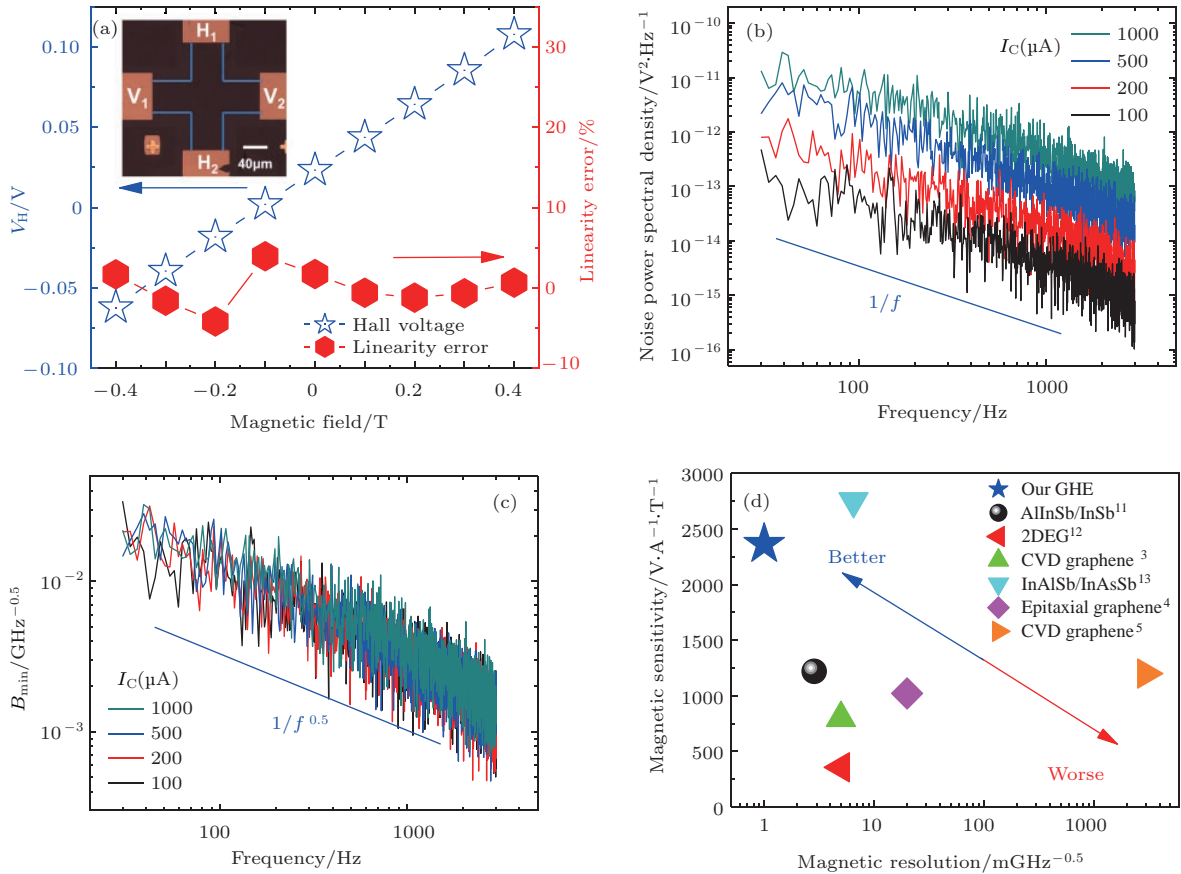


图5 具备超高灵敏度和分辨率的石墨烯霍尔元件 [8] (a) 霍尔元件的  $V_H$ - $B$  图和线性误差; (b) 霍尔元件的噪声; (c) 霍尔元件的分辨率; (d) 不同霍尔元件灵敏度和分辨率对比  
 Fig. 5. Graphene Hall elements with ultra-high sensitivity and resolution: (a)  $V_H$ - $B$  curve and linearity error of graphene Hall elements; (b) noise of graphene Hall elements; (c) resolution of graphene Hall elements; (d) comparison of the sensitivity and resolution of different Hall elements.

### 3.2 石墨烯霍尔元件的性能极限探索

石墨烯材料的厚度仅为单原子层, 因而可以很容易地通过栅压调节石墨烯沟道的载流子浓度, 进而调控石墨烯霍尔元件的磁灵敏度, 探索其性能的极限 [30]. 图 6(a) 所示为在不同磁场激励下, 通过扫描底栅电压得到的霍尔电压变化曲线. 根据 (2) 式, 可以得到霍尔元件的电流相对灵敏度随栅压的变化关系 (如图 6(b) 所示). 从图 6(b) 可以清晰地看出, 当栅压从远离狄拉克点的地方靠近石墨烯的狄拉克点时, 灵敏度不断上升. 这是因为随着载流子浓度的降低, 根据 (4) 式, 器件的灵敏度会反比例上升. 霍尔元件的磁灵敏度最高可以达到  $2745 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$  [30], 与 III-V 族异质结型霍尔元件的最好水平相当 [26]. 但是当器件非常靠近石墨烯的狄拉克点时, 灵敏度开始偏离 (4) 式, 不升反降. 当器件正好处于狄拉克点时, 霍尔元件的磁灵敏度为零. 这是因为传统的霍尔元件理论仅仅只考虑了一

种载流子的存在, 而对于工作在狄拉克点附近的石墨烯而言, 空穴和电子两种载流子将共同对霍尔效应产生贡献, 因而传统的模型将不再能准确描述石墨烯霍尔元件的磁响应.

实际上对于石墨烯而言, 除了由栅压激发的载流子浓度  $n_{[V_g]}$  以外, 还存在着一定量固定的剩余载流子浓度  $n_0$ . 根据前人的研究结果, 石墨烯的总载流子浓度  $n_{\text{tot}}$  可以由以下表达式近似估计 [31]:

$$n_{\text{tot}} = \sqrt{n_0^2 + n_{[V_g]}^2}. \quad (9)$$

在靠近狄拉克点的位置, 石墨烯霍尔元件的灵敏度表达式应该修正为以下模型 [30]:

$$S_I = -\frac{\alpha}{e} \frac{n}{n^2 + n_0^2}, \quad (10)$$

式中  $n$  代表由栅压诱发的载流子浓度,  $n_0$  为剩余载流子浓度,  $\alpha$  代表几何修正因子. 根据 (10) 式我们可以知道当  $n = n_0$  时, 霍尔元件的灵敏度取得最大值  $S_{I\text{max}} = \alpha/(2n_0e)$ . 图 6(c) 展示了三个霍尔元

件的灵敏度随栅压的变化曲线. 实验结果与理论模型基本完全重合, 这印证了模型的可靠性. 我们系统地统计了50个器件的最大灵敏度与 $1/n_0$ 的变化关系, 如图6(d)所示, 二者呈现线性变化关系, 并

与理论模型符合得很好. 通过对工艺的优化, 有效地将石墨烯的剩余载流子浓度降低, 石墨烯霍尔元件的灵敏度有望接近 $3000 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ . 在超灵敏磁探测领域, 石墨烯霍尔元件将拥有巨大的优势.

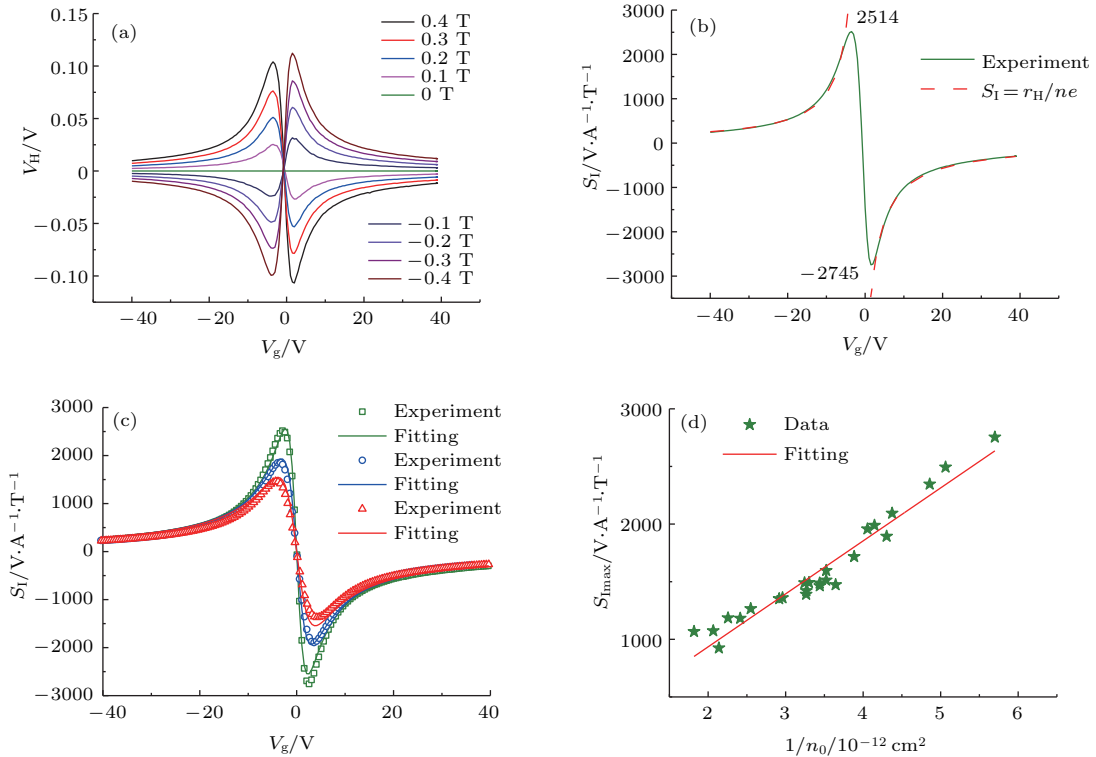


图6 石墨烯霍尔元件的灵敏度极限探索<sup>[30]</sup> (a) 霍尔元件的霍尔电压随底栅电压的变化; (b) 霍尔元件的灵敏度随栅压的变化; (c) 石墨烯霍尔元件的模型拟合结果与实验结果对比; (d) 霍尔元件灵敏度与 $1/n_0$ 的关系

Fig. 6. Exploration of the sensitivity limit of graphene Hall elements: (a)  $V_H$ - $V_g$  curves of graphene Hall elements; (b) sensitivity- $V_g$  curves of graphene Hall elements; (c) fitting results and experimental results of graphene Hall elements; (d) relations between sensitivity and  $1/n_0$ .

### 3.3 石墨烯霍尔元件的线性度和温度稳定性

在霍尔元件的实际工作中, 线性度和温度稳定性在很大程度上影响了器件工作的准确性和可靠性. 根据前文对线性度的理论研究, 石墨烯受到磁阻效应的影响较小, 因而对比传统半导体霍尔元件, 石墨烯霍尔元件在线性度上会拥有更佳的特性<sup>[1]</sup>. 我们通过实验验证了石墨烯的这一优势. 如图7(a)所示, 采用电子束曝光制备的霍尔元件在电压模式下在0—1 T 磁场范围内的线性误差维持在 $\pm 3\%$ 以内. 与之形成鲜明对比的是, 二维电子气霍尔元件在电压模式下的线性误差的典型值在 $\pm 10\%$ 以内. 实验结果证明了石墨烯霍尔元件在磁探测中的线性度比传统霍尔元件有更优的表现, 磁探测更加精准可靠. 此外, 得益于石墨烯特

殊的能带结构和弱本征激发, 石墨烯材料的载流子浓度和迁移率等参数的温度稳定性要优于传统的半导体材料<sup>[1]</sup>. 由于材料的特性会直接影响霍尔元件的磁探测特性, 因此石墨烯霍尔元件的温度稳定性将会优于传统半导体霍尔元件. 图7(b)和图7(c)所示为典型的石墨烯霍尔元件在电压模式和电流模式从1.8—400 K 温度范围内的磁探测特性. 从图7(b)和图7(c)可以看出在两种模式下霍尔元件的磁探测响应基本上不随温度改变而发生变化. 根据(8)式, 石墨烯霍尔元件的温度漂移系数 $\pm 800 \text{ ppm}/\text{K}$ 之内. 该温度漂移特性要优于传统霍尔元件的温度稳定性(漂移系数为 $1000 \text{ ppm}/\text{K}$ 以上). 图7(d)展示的是石墨烯霍尔元件和AKM公司商用GaAs霍尔元件的霍尔电压随温度的变化对比图. 从图7(d)可以清晰地看到III-V族霍尔元

件的霍尔电压随温度有明显的衰减, 相对而言石墨烯霍尔元件的输出电压的稳定性非常好. 这项工作表明石墨烯霍尔元件能够实现精准度极高的磁探

测, 且探测性能随温度的敏感性很低. 因此在军事、工业、医学等高端领域的精准稳定磁探测应用中有巨大优势.

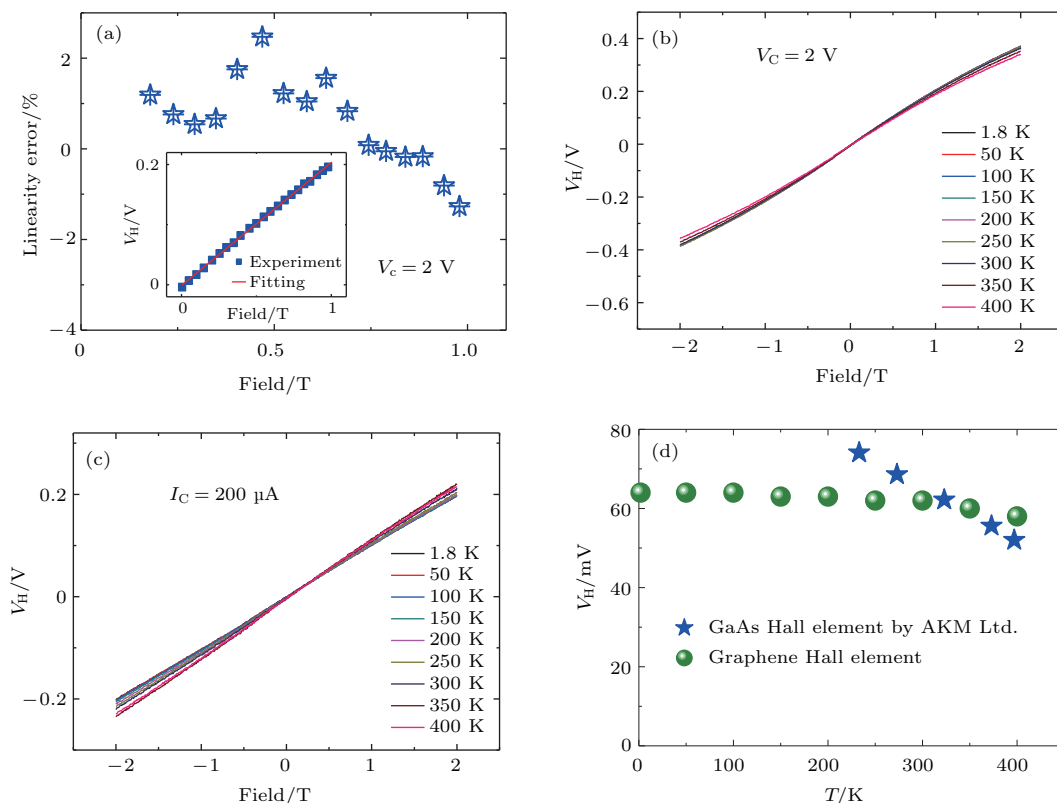


图7 石墨烯霍尔元件的线性度和温度稳定性<sup>[1]</sup> (a) 霍尔元件的线性误差; (b) 石墨烯霍尔元件在电压模式下磁响应的温度特性; (c) 石墨烯霍尔元件在电流模式下磁响应的温度特性; (d) 石墨烯霍尔元件和商用霍尔元件的温度特性对比  
Fig. 7. The linearity and temperature stability of graphene Hall elements: (a) The linearity of Hall elements; (b) temperature dependent magnetic responses of graphene Hall elements under voltage mode; (c) temperature dependent magnetic responses of graphene Hall elements under current mode; (d) comparisons of the temperature stability between graphene and commercialized Hall elements.

### 3.4 石墨烯霍尔元件的新颖应用

由于石墨烯具备天然的柔性和良好的机械特性, 石墨烯在柔性平板显示和电子皮肤等新颖领域有巨大的应用潜力<sup>[14,15]</sup>. 但是基于柔性衬底的高性能石墨烯霍尔传感器一直没有得到很好的展示. 这是因为柔性衬底会引入较为复杂的工艺和较为粗糙的石墨烯界面, 降低了石墨烯霍尔元件的性能. 2015年, 来自德国亚琛先进微电子中心的研究团队制备的柔性霍尔元件的电流相对灵敏度仅仅只有  $87\text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ <sup>[32]</sup>. 为了增加柔性衬底石墨烯霍尔元件的性能, 我们进行了以下两个方面的工艺优化: 1) 使用 APTES 改善石墨烯和 poly(ethylene terephthalate) (PET) 柔性衬底间的界面; 2) 使用 Espacer 导电剂辅助电子束曝光的正常进行. 图 8(a) 展示的是我们制备的柔性石墨烯

霍尔元件<sup>[33]</sup>. 经过两方面工艺优化后, 石墨烯霍尔元件在电流模式和电压模式中都展示出了优异的磁探测性能(如图 8(b)和图 8(c)所示). 具体而言, 霍尔元件的电流相对灵敏度达到了  $437\text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ , 电压相对灵敏度达到了  $0.134\text{ V}/(\text{V}\cdot\text{T})$ . 柔性霍尔元件的性能已经优于商用普通霍尔元件的水平 ( $200\text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ ,  $0.07\text{ V}/(\text{V}\cdot\text{T})$ )<sup>[2,6]</sup>. 除了拥有较高的灵敏度特性, 柔性石墨烯霍尔元件具备超高的线性度, 线性误差在  $\pm 2\%$  以内(如图 8(d)所示). 在抗弯曲测试中, 霍尔元件被反复弯曲(曲率半径为  $7\text{ mm}$  的曲率半径)再恢复平直. 经过 1000 次的弯曲测试后, 石墨烯霍尔元件依旧维持了 80% 以上的灵敏度性能(如图 8(e)所示). 以上结果表明柔性石墨烯霍尔元件具备较高的灵敏度、极佳的线性度和良好的抗弯曲稳定性, 在智能传感、可穿戴电子学、柔性娱乐等领域有巨大应用潜力.

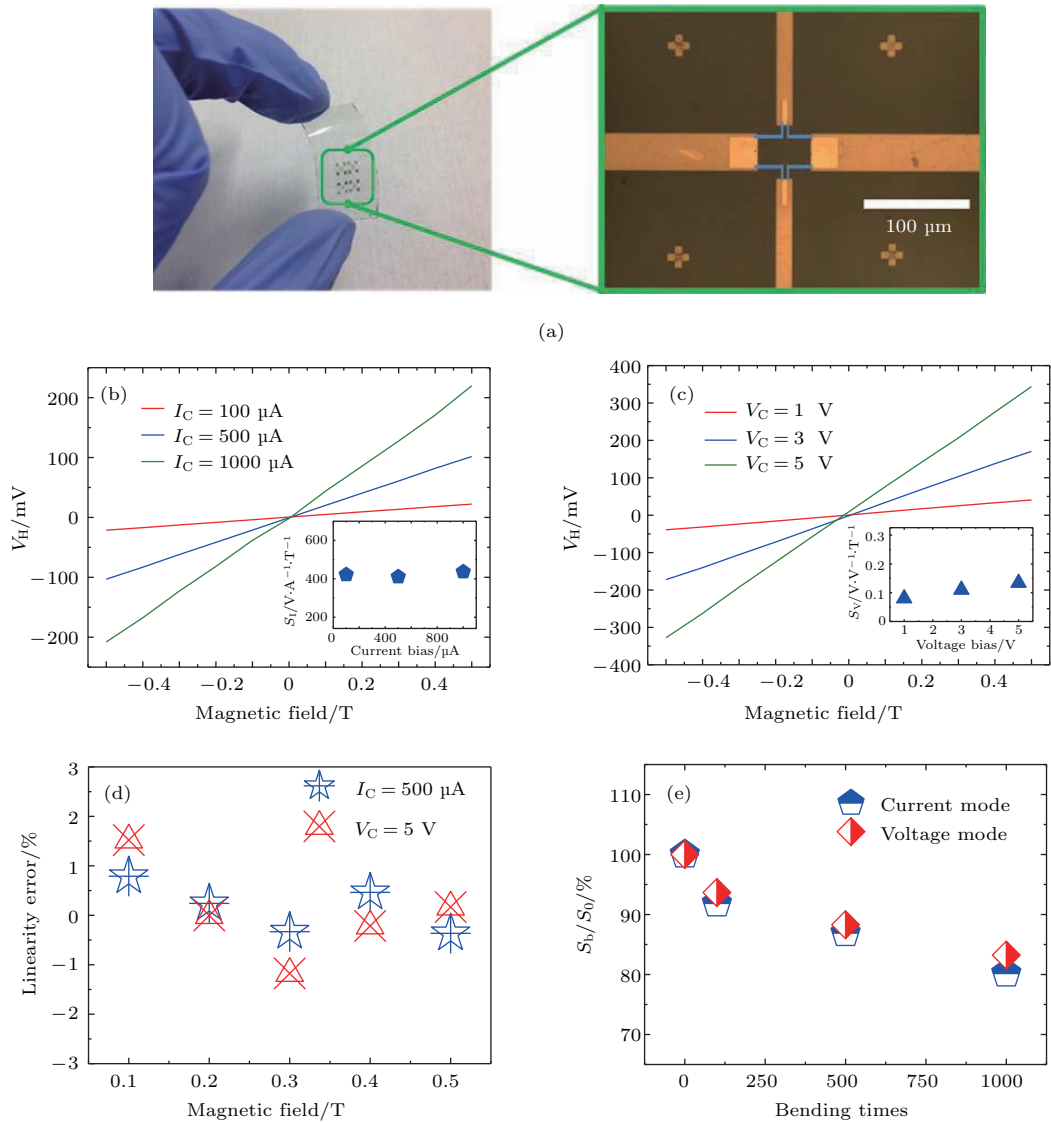


图8 柔性石墨烯霍尔元件 [33] (a) 柔性石墨烯霍尔元件的光学照片; (b) 霍尔元件电流模式下的  $V_H$ - $B$  图; (c) 霍尔元件电压模式下的  $V_H$ - $B$  图; (d) 霍尔元件的线性误差; (e) 霍尔元件的抗弯曲特性测试结果  
 Fig. 8. Flexible graphene Hall elements: (a) Optical image of flexible graphene Hall elements; (b)  $V_H$ - $B$  curves of Hall elements under current mode; (c)  $V_H$ - $B$  curves of Hall elements under voltage mode; (d) linearity error of Hall elements; (e) bending tests of flexible Hall elements.

石墨烯的另一大特性是对包括磁场、气体、光、压力在内的多种物理量都有响应 [34]。与传统传感器对比, 石墨烯传感器的独有性能优势就是它的多功能性 [34]。但是制备多功能传感器需要较为复杂的工艺, 且不同功能之间存在着串扰, 因此多功能传感器的研发难度很大。我们选择磁场和氢气作为多功能探测的对象 [35]。图 9(a) 为石墨烯传感器的光学照片, 在完成石墨烯霍尔元件的制备后, 在水平沟道上利用电子束蒸发镀膜的方法蒸镀了 1 nm 的金属 Pd 颗粒。金属 Pd 是一种氢气吸附和分解的高效催化剂 [35], 在氢气探测中具备很高的响应度和较好的选择性。图 9(b) 显示了镀 Pd 后石

墨烯霍尔元件的磁探测结果。霍尔元件的电流相对灵敏度和电压相对灵敏度分别为  $170 \text{ V}/(\text{A}\cdot\text{T})$  和  $0.06 \text{ V}/(\text{V}\cdot\text{T})$ 。霍尔元件的灵敏度是本征状态的三分之一左右。器件的线性误差保持在  $\pm 2\%$  以内, 代表器件依然能够精准地进行磁场探测。图 9(c) 展示了霍尔元件的分辨率随频率变化的谱线。在 3 kHz 下, 霍尔元件依然能够展现出  $7 \text{ mG}/\text{Hz}^{0.5}$  的分辨率。接下来我们探讨了石墨烯传感器进行氢气探测的机理。如图 9(d) 所示, Pd 颗粒能够有效地将氢气分子吸附并分解为氢原子, 氢原子会降低 Pd 对石墨烯的 p 型电荷转移, 进而导致石墨烯的电阻上升。图 9(e) 展示了石墨烯传感器在氢气传感



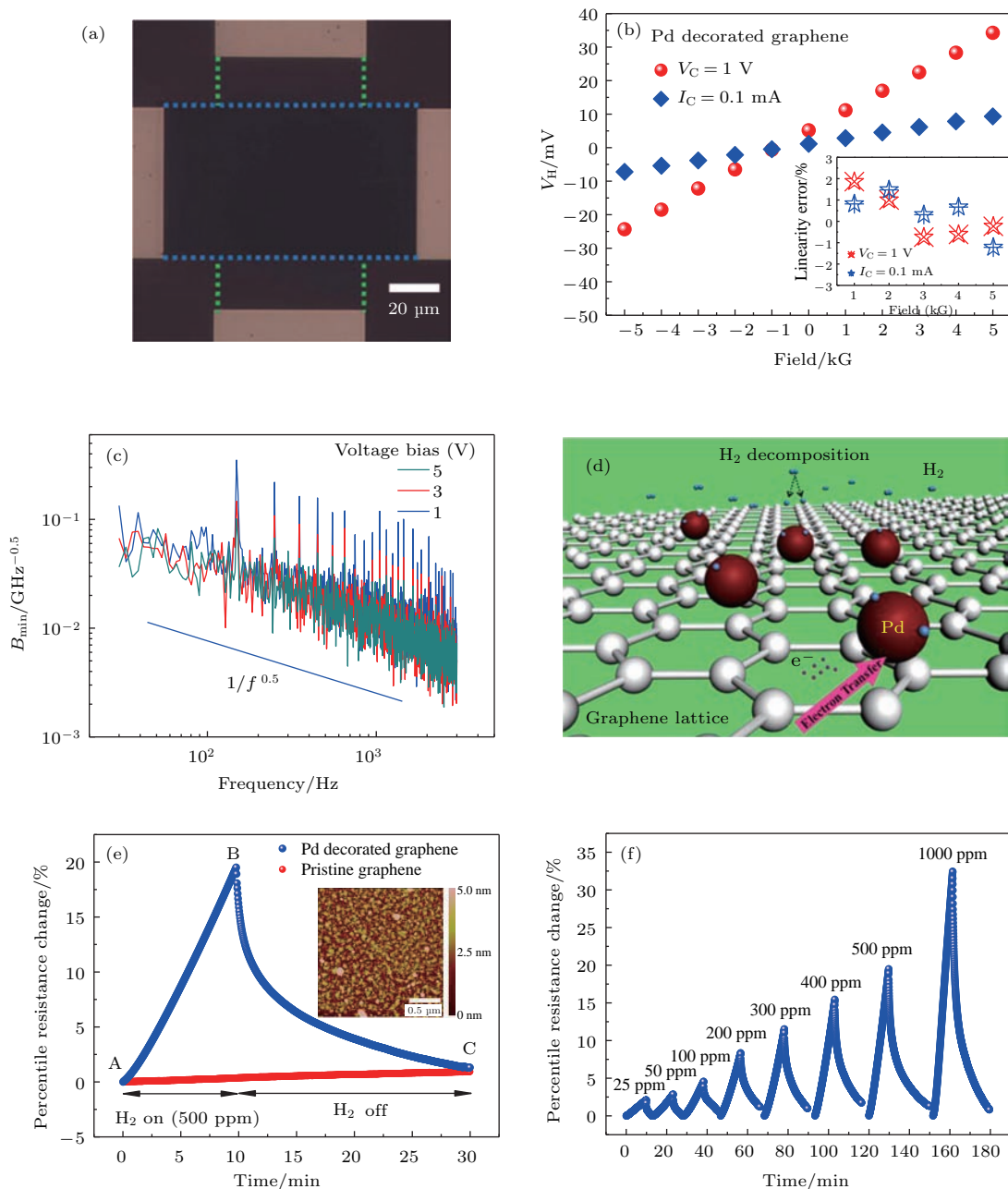


图9 多功能石墨烯磁/氢气传感器 [35] (a) 传感器的光学照片; (b) 传感器的  $V_H$ - $B$  图及线性误差; (c) 传感器的磁分辨率; (d) 传感器的氢气探测机理; (e) 传感器的氢气响应结果; (f) 传感器在不同氢气浓度下的响应

Fig. 9. Multifunctional graphene magnetic/hydrogen sensors: (a) Optical image of graphene sensors; (b)  $V_H$ - $B$  curve and linearity of the graphene sensors; (c) resolution of Hall sensors; (d) mechanism of the graphene hydrogen sensors; (e) hydrogen sensing tests of graphene sensors; (f) hydrogen responses of graphene sensors under different hydrogen concentrations.

过程中的实时响应变化过程。可以发现,本征石墨烯传感器基本上对氢气(浓度为500 ppm)没有响应,这是因为本征石墨烯对氢气的吸附效应很弱。但是当镀上Pd颗粒后,石墨烯传感器在10 min的氢气响应时间内的响应度达到了20%。当传感器暴露在空气中后,传感器的电阻将下降,直至恢复到初始值。石墨烯传感器在不同氢气浓度下的探测响应如图9(f)所示。从图9(f)可以看出响应度随着

氢气浓度的提升而不断增加,在1000 ppm的氢气浓度下达到了32.5%。较高的响应度得益于石墨烯较高的载流子迁移率( $800 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) [35]。值得一提的是,石墨烯传感器的响应度随浓度保持着很好的线性度,没有出现明显的饱和现象。此外,石墨烯传感器在气体探测中保持着良好的可重复性和选择性 [35]。对比单个的霍尔元件或者氢气传感器,这种二合一的石墨烯霍尔/氢气多功能传感器理论

上能够提供更强大的传感功能. 多功能传感器的典型应用是可以被用作氢气泄漏和定位的智能探测系统 [35]. 本项工作证明了石墨烯是一种进行多功能探测的绝佳材料.

### 3.5 石墨烯霍尔元件的钝化

石墨烯材料如果被置于空气中, 其电学特性会发生退化 [25]. 这是因为空气中的氧气和水对石墨

烯的掺杂和散射作用 [25]. 石墨烯的本征性能越高, 在空气中的性能退化越严重. 因此, 迫切需要一种针对石墨烯霍尔元件的钝化工艺, 能够隔绝空气中氧气和水对石墨烯的负面效应, 使霍尔元件的性能维持长时间稳定. 石墨烯钝化的难点在于钝化工艺本身会对石墨烯材料的性能产生明显的损伤. 损伤体现在石墨烯的迁移率下降且受到明显的 n 型掺杂. 为了降低钝化层对石墨烯本征特性的负面影响,

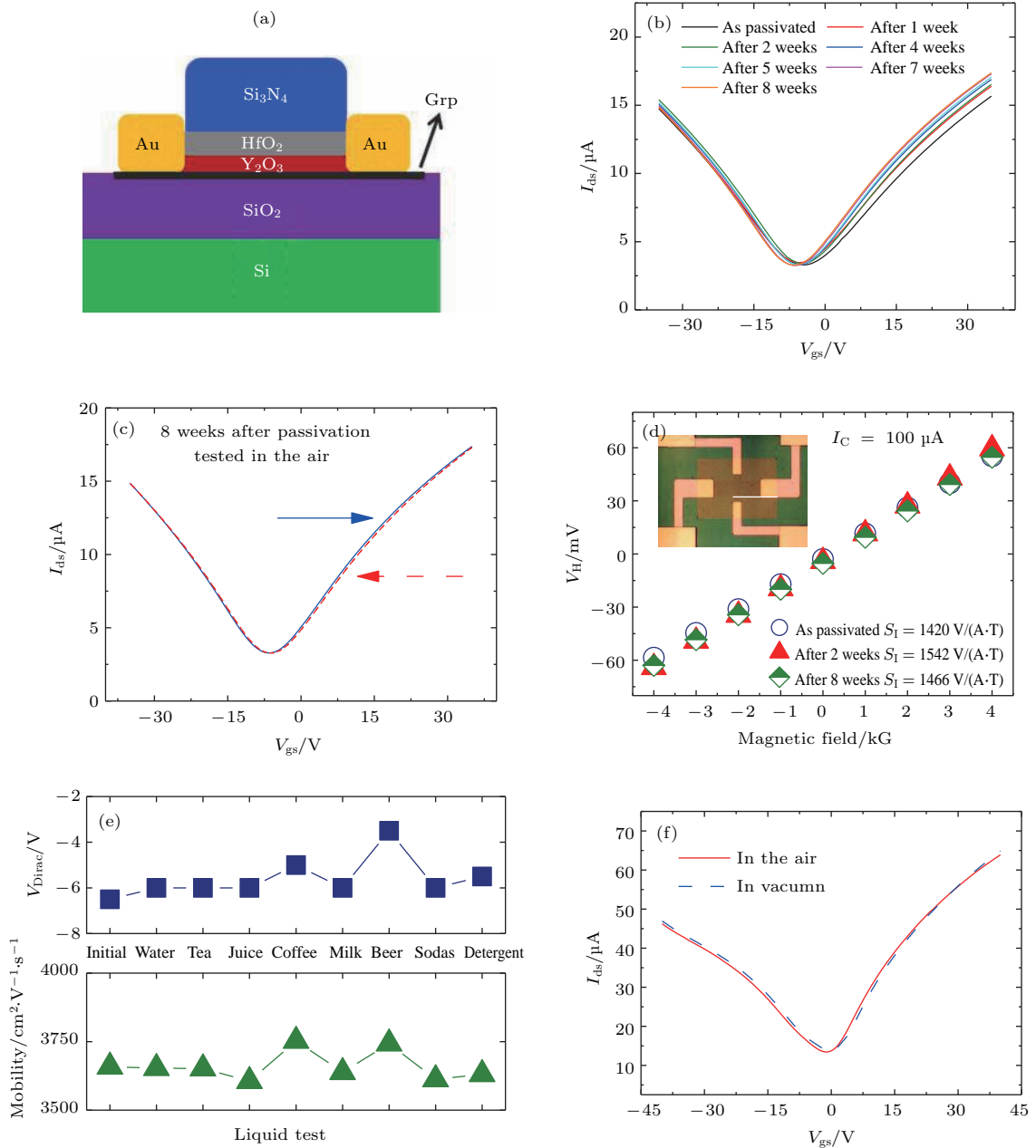


图 10 石墨烯霍尔元件的钝化 (a) 钝化结构示意图; (b) 钝化后石墨烯电学性能的时间稳定性; (c) 8 周后石墨烯的电回滞特性; (d) 钝化后霍尔元件磁探测性能的时间稳定性; (e) 霍尔元件的液体抵抗性测试; (f) 霍尔元件的气体抵抗性测试

Fig. 10. Passivation of graphene Hall elements: (a) Schematics of passivated graphene Hall elements; (b) time stability of the electronic properties of passivated graphene Hall elements; (c) hysteresis of the graphene devices 8 weeks after passivation; (d) time stability of the magnetic responses of passivated graphene Hall elements; (e) liquid-resisting tests of passivated graphene Hall elements; (f) vapor-resisting tests of passivated graphene Hall elements.

我们在完成的石墨烯沟道上淀积了5 nm 氧化钇 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 和20 nm 氧化铪 ( $\text{HfO}_2$ ) 作为缓冲层(如图10(a)所示). 随后, 我们使用了等离子体增强CVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 的方法生长了245 nm 的氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 作为钝化层. 将钝化后的石墨烯器件置于空气环境中, 石墨烯的电学性能在8个星期内变化很小(如图10(b)所示). 值得一提的是, 经过了8个星期后, 石墨烯器件依然没有电学回滞(如图10(c)所示). 这证明了钝化工艺并没有引入明显的杂质电荷. 石墨烯电学特性的稳定使霍尔元件的性能在8个星期内保持高度稳定, 电流灵敏度的变化比例仅为3.23% (如图10(d)所示). 这表明钝化后的石墨烯霍尔元件具备很高的时间稳定性. 为了测试钝化后石墨烯霍尔元件的液体抵抗性, 将石墨烯传感器置于8种干扰液体中1 min, 然后再测试器件的电学特性. 如图10(e)所示, 在液体测试中石墨烯器件的迁移率变化幅度在 $\pm 5\%$ 以内, 狄拉克点漂移幅度在 $\pm 3$  V以内. 因此, 可以认为钝化层能很好地隔离液体环境对石墨烯特性的干扰. 与之相对, 来自美国德克萨斯大学的研究团队在其研究工作中采用20 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$  钝化石墨烯, 在液体测试中石墨烯电学性能的变化幅度达到了20% [36]. 这是因为其钝化层的厚度要低于本项工作. 此外, 钝化后的石墨烯器件在真空中和大气中拥有几乎完全一致的转移曲线(如图10(f)所示). 这说明石墨烯已经对外界气体环境变得非常迟钝. 这项工作通过缓冲层降低了钝化工艺对石墨烯本征特性的损伤, 钝化后的石墨烯霍尔元件具备良好的时间稳定性, 且能够抵抗外界的液体和气体环境的干扰.

#### 4 单片式石墨烯/硅混合霍尔集成电路

众所周知, 石墨烯是一种零带隙材料, 这导致了石墨烯晶体管的开关比很低, 并且没有很好的饱和输出特性, 极大地限制了石墨烯直接在数字电路和放大器等主流电子学领域的应用. 因此, 将石墨烯器件和主流的硅基CMOS电路进行混合集成就成为一种构建功能更加强大的混合集成电路的灵活可行的解决方案. 在这种混合系统中, 石墨烯器件和硅基集成电路都可以完成其擅长的工作.

在许多应用场景中, 霍尔器件的输出电压信号是很小的. 因此, 霍尔传感器和后端级联的信号放大与处理电路构成的集成系统是一种被广泛采用

的霍尔传感解决方案[2,7]. 截止到目前, 硅基集成电路技术是发展最为成熟和先进的集成电路, 因此硅基霍尔集成电路占据着市场上霍尔集成电路的主流地位[7]. 尽管从单个霍尔元件的性能上来说, III-V族霍尔元件要优于硅基霍尔元件. 但是III-V族材料很难制备得到良好的信号放大和信号处理集成电路. 从理论上讲, 我们希望将具备最优异性能的霍尔元件和最先进的集成电路集成在一起, 但是III-V族材料复杂苛刻的工艺使其与硅基集成电路的结合变得非常困难[3-5]. III-V族材料霍尔传感器的工艺往往需要在300 °C以上的高温条件下进行, 这远远超过了硅基CMOS电路的工作温度上限(125 °C). 与之相对, 石墨烯霍尔元件则完全没有这个困扰. 在前人的多项工作中, 石墨烯已被作为互连材料用于和硅基CMOS电路进行异质集成[37-39]. 在石墨烯霍尔传感器的制备工艺中, 所有的工艺步骤的温度都较低, 因此不会损伤硅基电路, 保证电路可以正常工作. 石墨烯霍尔元件和硅基CMOS集成电路的强强联合将进一步提升和优化霍尔集成电路的性能.

我们开发了一套制备单片式霍尔集成电路的工艺方法[18]. 首先采用传统硅基CMOS 0.18  $\mu\text{m}$  工艺制备了具备放大功能的芯片(如图11(a)所示). 在硅基芯片的钝化层的顶端进行石墨烯霍尔元件的制备(如图11(a)中蓝色方框所示). 石墨烯霍尔元件的输出信号传输到硅基芯片的输入端, 经过硅基电路缓冲器和放大器得到放大后的霍尔电压信号(电路框图如图11(b)所示). 霍尔元件的加工流程如下: 1) 利用电子束曝光和电子束蒸发镀膜淀积霍尔电极; 2) 将石墨烯转移至芯片上; 3) 利用电子束曝光和氧等离子体刻蚀的方法去除多余石墨烯; 4) 利用电子束曝光的方法图形化钝化石墨烯沟道(钝化利用SU8材料实现). 所有的工艺都是在不超过180 °C的温度下完成的. 图11(c)为完成后的混合集成电路的侧视图. 首先测试了单个霍尔元件的磁探测性能(如图11(d)所示). 在3.3 V的电压激励下, 霍尔元件的绝对灵敏度为0.335 V/T, 电压相对灵敏度为0.10 V/(V·T). 从图11(d)的插图可以看出霍尔元件的线性误差在 $\pm 2\%$ 以内. 在电流模式下霍尔元件的灵敏度为200 V/(A·T)[2]. 硅基集成电路在15 Hz下能够正常工作, 放大器的增益为7.2 (如图11(e)所示). 在集成测试中, 我们使用了一个旋转的磁体来产生激励磁场(磁感应强度约为21.7 mT, 频率为15 Hz)[18]. 霍尔

元件的输出电压经过硅基集成电路的放大后的信号如图 11 (f) 所示, 从图中可以计算得到霍尔集成电路的绝对灵敏度为 2.17 V/T. 对比单个霍尔元件, 灵敏度有 6.6 倍的提升, 与放大器的增益相符合.

值得一提的是, 由于电路的工作频率并不在硅基电路的最佳性能频段内, 所以单片式霍尔集成电路的优势并没有得到完全的发挥. 但是, 本项工作中的集成电路工作正常, 能够实现霍尔元

件的灵敏度放大功能, 已经成功展示出了混合霍尔集成电路的部分性能优势. 尽管混合集成电路的磁灵敏度仍低于目前商用的硅基霍尔集成电路 ( $S_V \approx 5 \text{ V}/(\text{V}\cdot\text{T})$ ) [6], 但石墨烯/硅基混合霍尔集成电路还有巨大的优化空间. 在材料优势上, 石墨烯的超高迁移率和温度稳定性比起硅材料有重大优势. 因此, 通过改进石墨烯霍尔元件和硅基集成放大电路的工艺, 石墨烯/硅 CMOS 霍尔集成电路将会超过传统的霍尔集成电路.

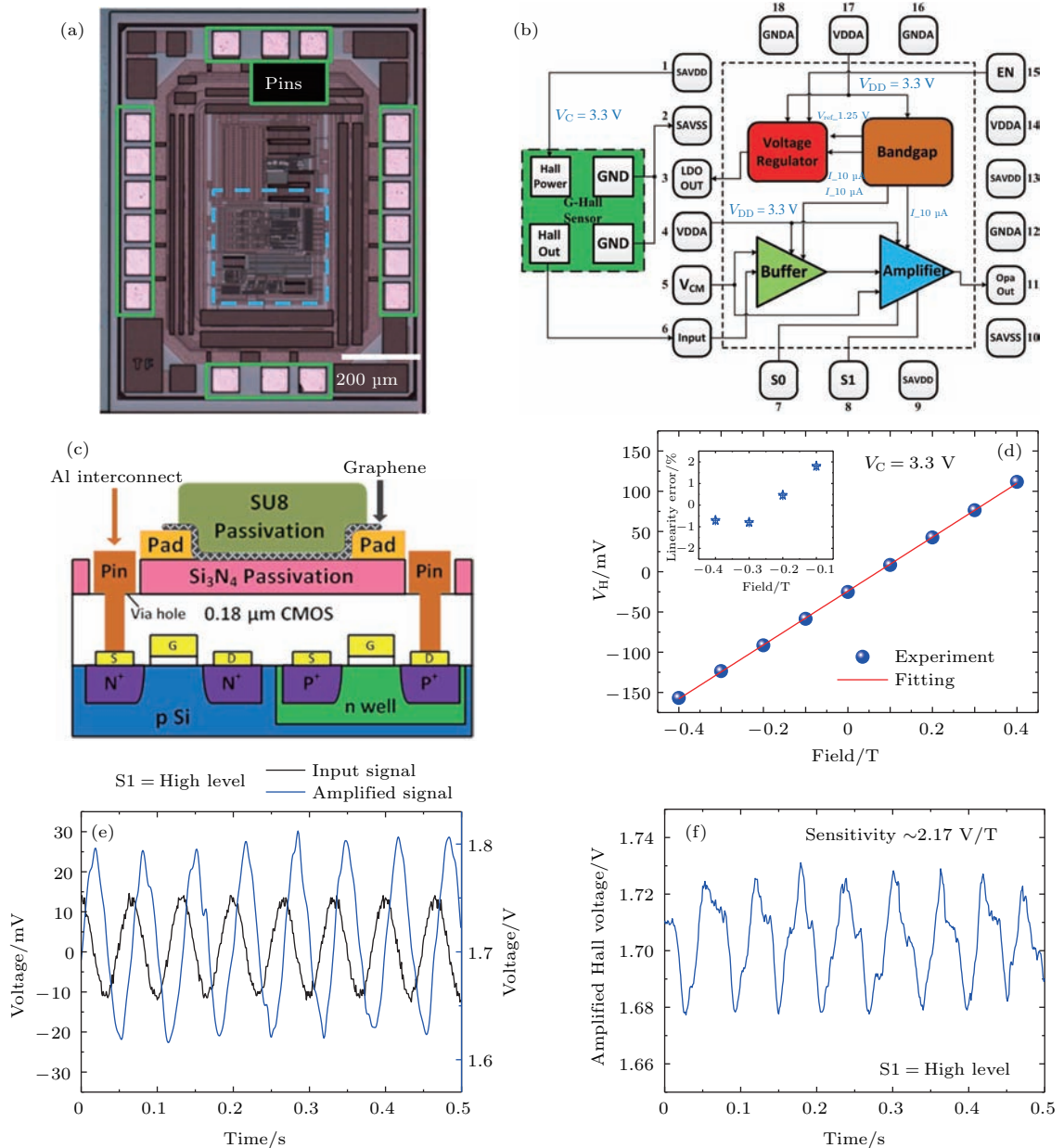


图 11 石墨烯/硅 CMOS 霍尔集成电路的演示 [18] (a) 硅基芯片的光学照片; (b) 集成电路原理示意图; (c) 集成芯片的侧视图; (d) 霍尔元件的磁场响应特性; (e) 硅基电路的测试结果; (f) 霍尔集成电路的测试结果

Fig. 11. Graphene/silicon CMOS Hall integrated circuits: (a) Optical images of silicon chips; (b) schematics of silicon integrated circuits; (c) side view of the hybrid chips; (d) magnetic responses of graphene Hall elements; (e) testing results of the silicon integrated circuits; (f) integrated testing results of hybrid Hall integrated circuits.



## 5 结论与展望

本文回顾了石墨烯霍尔传感器的相关重要研究工作. 通过改善石墨烯生长转移和霍尔元件的微加工工艺, 得到了高性能的石墨烯霍尔元件和霍尔集成电路. 和传统的霍尔传感器相比, 石墨烯霍尔元件和霍尔集成电路的优势体现在: 1) 更优的灵敏度、分辨率, 这得益于石墨烯的高迁移率、超薄的厚度和易于调控的载流子浓度; 2) 更好的温度稳定性和线性度, 这得益于石墨烯材料特殊的能带结构和较弱的磁阻特性; 3) 天然的柔性、多功能传感特性, 石墨烯材料区别于其他材料的天然材料特性使石墨烯霍尔传感器能够实现传统传感器所不能完成的独特应用; 4) 与硅基 CMOS 电路的高度工艺兼容性, 这归功于石墨烯霍尔元件简单的低温加工工艺, 使石墨烯和硅基集成电路能够实现单片集成.

石墨烯霍尔传感器的可能应用方向包括以下 3 方面. 1) 进行高灵敏度和精确度的磁场探测. 在医学、机械、工业生产等许多领域中, 都需要进行微小磁场信号的探测. 石墨烯霍尔元件能够同时实现超灵敏和精确的磁场探测, 且在测试中保持着非常好的线性度. 因此, 石墨烯霍尔传感器在对灵敏度和分辨率要求很高的磁探测领域拥有巨大的性能优势. 2) 在柔性传感、多功能传感、可穿戴电子学和智能娱乐等新型电子学领域中的传感应用. 在本文的工作中已经展现了石墨烯材料在柔性位置传感和多功能传感领域的新颖应用. 因此有理由相信, 通过对石墨烯材料这些新颖特性的合理利用, 更多不可替代的传感功能将在石墨烯霍尔传感器身上成为可能. 3) 在霍尔集成电路领域成为性能优异、功能强大的磁传感芯片. 基于本文的研究结果, 由石墨烯和硅基 CMOS 电路组成的线性霍尔集成电路已经展示出优于商用霍尔集成电路的灵敏度和功耗. 与此同时, 本文的石墨烯加工工艺还有巨大的优化空间(如成品率、均一性和稳定性等), 硅基芯片的电路设计也还能更加丰富. 相信通过工艺的不断改进和辅助电路功能的进一步增强, 石墨烯霍尔集成电路将在未来磁传感器市场上占有一席之地.

## 参考文献

- [1] Xu H, Zhang Z, Shi R, Liu H, Wang Z, Wang S, Peng L 2013 *Sci. Rep. UK* **3** 1207
- [2] Popovic R S 2004 *Hall Effect Devices* (2nd Ed.) (London: IOP Publishing)
- [3] Hara T, Mihara M, Toyoda N, Zama M 1982 *IEEE Trans. Electron Dev.* **29** 78
- [4] Shibasaki I 1997 *J. Cryst. Growth* **175** 13
- [5] Berus T, Oszwaldowski M, Grabowski J 2004 *Sensor. Actuat. A: Phys.* **116** 75
- [6] Liu C S, Kou B M, Zhong L 2009 *Practical Handbook of Holzer Sensors* (Vol. 1) (Beijing: China Electric Power Press) pp100–250 (in Chinese) [刘畅生, 寇宝明, 钟龙 2009 霍尔传感器实用手册(第一版)(北京: 中国电力出版社) 第 100—250 页]
- [7] Xu H, Huang L, Zhang Z, Chen B, Zhong H, Peng L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 112405
- [8] Huang L, Zhang Z, Chen B, Ma X, Zhong H, Peng L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 183106
- [9] Zhang Y, Mendez E E, Du X 2011 *ACS Nano* **5** 8124
- [10] Kunets V P, Black W T, Mazur Y I, Guzun D, Salamo G J, Goel N, Mishima T D, Deen D A, Murphy S Q, Santos M B 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 014506
- [11] Kazakova O, Gallop J C, Cox D C, Brown E, Cuenat A, Suzuki K 2008 *IEEE Trans. Magn.* **44** 4480
- [12] Kunets V P, Dobbert J, Mazur Y I, Salamo G J, Mueller U, Masselink W T, Kostial H, Wiebicke E 2008 *J. Mater. Sci.: Mater. El.* **19** 776
- [13] 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
- [14] Meng Y, Zhao Y, Hu C, Cheng H, Hu Y, Zhang Z, Shi G, Qu L 2013 *Adv. Mater.* **25** 2326
- [15] Han T, Lee Y, Choi M, Woo S, Bae S, Hong B H, Ahn J, Lee T 2012 *Nat. Photon.* **6** 105
- [16] Chen J H, Jang C, Adam S, Fuhrer M S, Williams E D, Ishigami M 2008 *Nat. Phys.* **4** 377
- [17] Fang T, Konar A, Xing H, Jena D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 092109
- [18] Huang L, Xu H, Zhang Z, Chen C, Jiang J, Ma X, Chen B, Li Z, Zhong H, Peng L 2014 *Sci. Rep.* **4** 5548
- [19] 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
- [20] Hummers W S, Offeman R E 1958 *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1339
- [21] de Heer W A, Berger C, Wu X, First P N, Conrad E H, Li X, Li T, Sprinkle M, Hass J, Sadowski M L, Potemski M, Martinez G 2007 *Solid State Commun.* **143** 92
- [22] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J, Kim P, Choi J, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [23] Gao L, Ren W, Xu H, Jin L, Wang Z, Ma T, Ma L, Zhang Z, Fu Q, Peng L, Bao X, Cheng H 2012 *Nat. Commun.* **3** 699
- [24] Shi R, Xu H, Chen B, Zhang Z, Peng L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 113102

- [25] Chen B, Huang H, Ma X, Huang L, Zhang Z, Peng L 2014 *Nanoscale* **6** 15255
- [26] Bando M, Ohashi T, Dede M, Akram R, Oral A, Park S Y, Shibasaki I, Handa H, Sandhu A 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07E909
- [27] Tang C, Li M, Li L J, Chi C C, Chen J C 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 112107
- [28] Panchal V, Cedergren K, Yakimova R, Tzalenchuk A, Kubatkin S, Kazakova O 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07E509
- [29] Panchal V, Iglesias-Freire O, Lartsev A, Yakimova R, Asenjo A, Kazakova O 2013 *IEEE Trans. Magn.* **49** 3520
- [30] Chen B, Huang L, Ma X, Dong L, Zhang Z, Peng L 2015 *Carbon* **94** 585
- [31] Kim S, Nah J, Jo I, Shahrjerdi D, Colombo L, Yao Z, Tutuc E, Banerjee S K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 062107
- [32] Wang Z, Shaygan M, Otto M, Schall D, Neumaier D 2016 *Nanoscale* **8** 7683
- [33] Huang L, Zhang Z, Chen B, Peng L 2015 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* Washington D. C., USA, December 6–10, 2015 33.5
- [34] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [35] Huang L, Zhang Z, Li Z, Chen B, Ma X, Dong L, Peng L 2015 *Acs Appl. Mater. Inter.* **7** 9581
- [36] Lee J, Tao L, Parrish K N, Hao Y, Ruoff R S, Akinwande D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 252109
- [37] Lee K, Qazi M, Kong J, Chandrakasan A P 2010 *IEEE Trans. Electron Dev.* **57** 3418
- [38] Chen X, Akinwande D, Lee K, Close G F, Yasuda S, Paul B C, Fujita S, Kong J, Wong H S P 2010 *IEEE Trans. Electron Dev.* **57** 3137
- [39] Lee K, Park H, Kong J, Chandrakasan A P 2013 *IEEE Trans. Electron Dev.* **60** 383

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

# High performance graphene Hall sensors\*

Huang Le Zhang Zhi-Yong<sup>†</sup> Peng Lian-Mao<sup>‡</sup>

(Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices and Department of Electronics,  
Peking University, Beijing 100871, China)

( Received 7 August 2017; revised manuscript received 16 September 2017 )

## Abstract

The state-of-the-art graphene Hall elements and integrated circuits are reviewed. By optimizing the growth and transfer of graphene and the micro-fabrication process of Hall sensor, graphene Hall elements and integrated circuits outperform conventional Hall sensors in many aspects. Graphene Hall elements exhibit better sensitivities, resolutions, linearities and temperature stabilities than commercialized Hall elements. Through developing a set of passivation processes, the stabilities of graphene Hall elements are improved. Besides, the flexible magnetic sensing and multifunctional detection applications based on graphene are demonstrated. In addition, graphene/silicon hybrid Hall integrated circuits are realized. By developing a set of low temperature processes (below 180 °C), graphene Hall elements are monolithically integrated onto the passivation layer of silicon complementary metal oxide semiconductor chip. This work demonstrates that graphene possesses significant performance advantages in Hall magnetic sensing and potentially practical applications.

**Keywords:** graphene, Hall sensors, Hall elements, Hall integrated circuits

**PACS:** 85.30.Fg, 85.75.Nn

**DOI:** [10.7498/aps.66.218501](https://doi.org/10.7498/aps.66.218501)

---

\* Project supported by the Nano Technology Key Development Program of China Key Research and Development Plan (Grant No. 2016YF0201900), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61390504, 61621061), and the Beijing Science and Technology Commission Pilot and Material Innovation Project, China (Grant No. D161100002616001-3).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zyzhang@pku.edu.cn](mailto:zyzhang@pku.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [lpeng@pku.edu.cn](mailto:lpeng@pku.edu.cn)