物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

锯齿形石墨烯反点网络加工与输运性质研究

张婷婷　成蒙　杨蓉　张广宇

Fabrication of zigzag-edged graphene antidot lattice and its transport properties

Zhang Ting-Ting　Cheng Meng　Yang Rong　Zhang Guang-Yu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 216103 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.216103
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216103
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

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

双层石墨烯在栅压调控下的各向异性刻蚀
Anisotropic etching of bilayer graphene controlled by gate voltage
物理学报.2016, 65(19): 196101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.196101

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

编者按 碳是一种神奇的元素. 除了大家熟知的钻石, 还可以呈现从零维(富勒烯)、一维(碳纳米管)到二维(石墨烯)的稳定结构. 这些结构的核心是二维单层石墨片结构, 对其基本电子态结构的理论可以追溯到20世纪40年代(Wallace P R 1947 *Phys. Rev.* **71** 622). 单层石墨片或石墨烯的应用也至少可以追溯到20世纪70年代. 单层石墨片作为电镜样品的完美支撑膜, 对20世纪七八十年代高分子电子显微成像技术的发展也做出过巨大贡献. 但单层石墨片被单独作为一种材料, 并开始广泛影响物理学、化学等学科随后十余年的发展则始于21世纪初, 两位俄裔英国学者Andre Geim和Konstantin Novoselov于2004年成功将单层石墨片分离到绝缘基底, 并对其输运性质进行了系统的测试, 特别是在室温观察到量子霍尔效应, 一举获得了2010年的诺贝尔物理奖. 近十年, 石墨烯研究已成为发展势头最为迅猛的领域, 2012年以石墨烯为主题的论文发表数量首次超过一万篇, 2016年已达39373篇. 在这迅猛发展的研究之后, 是对石墨烯及相关材料在未来信息技术中所能起作用的巨大期盼. 然而, 本征的石墨烯材料没有能隙, 并不适合数字电路应用. 二维石墨烯类材料, 例如半导体过渡金属硫化物等应运而生, 相关材料和器件研究也快速发展成为热点研究领域. 此外, 虽然摩尔定律发展已经接近其尽头, 但是硅基信息处理技术仍牢牢处于信息产业的霸主地位, 结合硅基技术发展石墨烯类材料及其器件也顺理成章地成为了未来该领域研究的主流和本专题的主题.

专题收录了国内高校和研究院所相关研究人员的共19篇研究论文和综述, 涉及到从石墨烯类材料的(1)生长: 金属衬底上高质量大面积石墨烯的插层及其机制(郭辉、路红亮、黄立、王雪艳、林晓、王业亮、杜世萱、高鸿钧); 介电层表面直接生长石墨烯的研究进展(杨慧慧、高峰、戴明金、胡平安); 双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件(杨云畅、武斌、刘云圻); (2)结构表征、加工与性能调控: 锯齿形石墨烯反点网络加工与输运性质研究(张婷婷、成蒙、杨蓉、张广宇); 石墨烯纳米结构的制备及带隙调控研究(张慧珍、李金涛、吕文刚、杨海方、唐成春、顾长志、李俊杰); 二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究(黎栋栋、周武); 硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备、结构、物性及应用研究(郭泽堃、田颜、甘海波、黎子娟、张彤、许宁生、陈军、陈焕君、邓少芝、刘飞); 石墨烯纳米带的制备与电学特性调控(张辉、蔡晓明、郝振亮、阮子林、卢建臣、蔡金明); (3)输运: 多端口石墨烯系统中的非局域电阻(王孜博、江华、谢心澄); 到(4)类石墨烯: 类石墨烯锗烯研究进展(秦志辉); 硅烯的化学功能化(杨硕、程鹏、陈岚、吴克辉); (5)器件: 基于双极性二维晶体的新型p-n结(张增星、李东); 基于六角氮化硼二维薄膜的忆阻器(吴全潭、时拓、赵晓龙、张续猛、伍法才、曹荣荣、龙世兵、吕杭炳、刘琦、刘明); 基于毫米级单晶石墨烯的倍频器性能研究(高庆国、田猛串、李思超、李学飞、吴燕庆); 硅基底石墨烯器件的现状及发展趋势(武佩、胡潇、张健、孙连峰); 石墨烯射频器件研究进展(卢琪、吕宏鸣、伍晓明、吴华强、钱鹤); 二维半导体过渡金属硫化物的逻辑集成器件(李卫胜、周健、王瀚宸、汪树贤、于志浩、黎松林、施毅、王欣然); 和(6)硅基混合系统: 石墨烯-硅基混合光子集成电路(肖廷辉、于洋、李志远); 高性能石墨烯霍尔传感器(黄乐、张志勇、彭练矛). 专题覆盖了石墨烯类材料及其器件所涉及的几乎所有方面, 是本领域不可多得的珍贵参考资料. 相信专题的发表能够进一步促进这个重要的研究领域的发展, 促生相关产业的诞生.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 高鸿钧; 北京大学 彭练矛; 中国科学院物理研究所 顾长志)

锯齿形石墨烯反点网络加工与输运性质研究*

张婷婷[1)4)] 成蒙[1)] 杨蓉[1)4)†] 张广宇[1)2)3)4)‡]

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

2) (北京纳米材料与纳米器件重点实验室, 北京 100190)

3) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

4) (中国科学院大学物理学院, 北京 100190)

(2017 年 6 月 29 日收到; 2017 年 8 月 21 日收到修改稿)

具有特定边界的石墨烯纳米结构在纳电子学、自旋电子学等研究领域表现出良好的应用前景. 然而石墨烯加工成纳米结构时, 无序的边界不可避免地会降低其载流子迁移率. 氢等离子体各向异性刻蚀技术是加工具备完美边界石墨烯微纳结构的一项关键技术, 刻蚀后的石墨烯呈现出规则的近原子级平整的锯齿形边界. 本文研究了氮化硼上锯齿形边界石墨烯反点网络的磁输运性质, 低磁场下可以观测到载流子围绕着一个空位缺陷运动时的公度振荡磁阻峰. 随着磁场的增大, 朗道能级简并度逐渐增大, 载流子的磁输运行为从 Shubnikov-de Haas 振荡逐渐向量子霍尔效应转变. 在零磁场附近可以观测到反点网络周期性空位缺陷的边界散射所导致的弱局域效应. 研究结果表明, 在氮化硼衬底上利用氢等离子体刻蚀技术加工锯齿形边界石墨烯反点网络, 其样品质量会明显提高, 这种简单易行的方法为后续高质量石墨烯反点网络的输运研究提供了新思路.

关键词: 石墨烯, 氮化硼, 反点网络, 输运

PACS: 61.72.S–, 81.05.ue, 61.48.Gh, 05.60.Gg **DOI:** 10.7498/aps.66.216103

1 引 言

石墨烯纳米结构在纳电子学领域有广泛的应用前景, 例如场效应晶体管、传感器、自旋阀、光电探测器等[1−8]. 在石墨烯纳米结构中, 石墨烯反点网络无论在理论上[9−11]还是实验上[12−15]都引起了广泛的关注. 石墨烯反点网络可以看成是石墨烯纳米带周期性排列而成. 通过调控石墨烯反点网络格点的连接宽度, 可以有效地调控石墨烯反点网络的开关电流比, 可见反点网络结构是石墨烯能带调控工程中的一个重要分支[16]. 最近几年的研究表明二维超晶格对石墨烯能带结构有调制作用, 为石墨烯在电子学和光电子学的应用提供了新思路[17−20]. 二维超晶格的实现是基于石墨烯和氮化硼垂直异质结, 由于石墨烯和氮化硼晶格失配为 1.8%, 不同角度堆垛下它们之间相互作用会形成不同周期的莫尔超晶格. 氮化硼衬底调制下的二维超晶格对石墨烯能带具有显著的调控作用[17,20,21]. 反点网络的周期性阵列也是一个超晶格结构, 反点网络中周期势调控是通过协同改变反点网络周期和空位缺陷大小实现的. 反点网络周期势对石墨烯能带的调控会如何影响其载流子的量子输运行为, 是否存在新奇的物理现象, 这是一个非常具有挑战性的科学问题.

在传统的二维电子气系统中, 反点网络的电学

* 国家自然科学基金 (批准号: 61325021, 11574361, 61390503) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB934500, 2013CBA01602) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ryang@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: gyzhang@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

特性在GaAs/AlGaAs异质结系统中得到了广泛的实验和理论研究. 公度振荡(commensurate oscillation)的磁阻峰可以用于研究复合费米子[22,23]、准粒子动力学[24]、霍夫施塔特蝴蝶状能谱[25]以及调控费米面形状各向异性[26]等. 而对于石墨烯反点网络而言, 研究主要集中于石墨烯反点网络中载流子的扩散输运[12−15], 随着样品质量的提高, 载流子平均自由程增大, 石墨烯反点网络中可以实现弹道输运[27,28].

为了得到高质量的石墨烯反点网络, 我们选取六方氮化硼为衬底. 六方氮化硼作为石墨烯的理想衬底, 它具有和石墨烯类似的晶格结构, 化学稳定性高且具有原子级平整. 将石墨烯转移到氮化硼衬底上可以大幅提高石墨烯晶体管的场效应迁移率, 从而可以观测到石墨烯的弹道输运[29]、分数量子霍尔效应[30]等一系列量子输运现象. 利用传统微纳加工方法制备的石墨烯纳米结构, 由于边界的无序导致样品迁移率大幅下降, 致使原本可以探测的量子现象被无序的边界散射淹没掉. 研究表明, 氮化硼上用传统微纳加工方法制备出的石墨烯纳米带, 其输运特性仍由边界无序占主导[31], 所以即便有氮化硼作为石墨烯纳米结构加工的衬底, 其自然而无序的边界也必须做进一步处理. 因此, 寻找一种高效地制备高质量石墨烯纳米结构的方法具有重要的科学意义. 在之前的研究工作中, 本研究组利用远程氢等离子刻蚀技术, 对单层、双层以及多层石墨烯实现了具有锯齿形(zigzag)边界的各向异性刻蚀[32−35]. 氢等离子体各向异性刻蚀加工方法得到的样品边界完美, 为研究石墨烯纳米结构的本征物理性质奠定了基础. 本文结合传统微纳加工方法和氢等离子体各向异性刻蚀技术, 在氮化硼衬底上加工具有锯齿形边界的石墨烯反点网络结构, 探索具有锯齿形边界的石墨烯反点网络的磁输运特性.

2 锯齿形边界石墨烯反点网络加工与输运性质测量

2.1 锯齿形边界石墨烯反点网络加工

选取具有原子级平整且电荷积累更少的六方氮化硼作为石墨烯的衬底. 合适厚度的六方氮化硼(10—50 nm)是从六方氮化硼块体材料经过机械剥离的方法转移到覆盖了300 nm厚的二氧化硅的高掺杂硅片上. 高掺杂的硅作为栅电极来调节石墨烯的载流子浓度. 单层/双层石墨烯样品从高定向热解石墨机械剥离到聚乙烯醇/聚甲基丙烯酸甲酯(PVA/PMMA)薄膜上, 再利用干法转移[36]的方法将单层石墨烯转移到六方氮化硼衬底上. 单层/双层石墨烯可以用光学显微镜的色彩对比度来判断, 再由原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)进行确定. 反点网络是将PMMA胶覆盖在石墨烯样品后用电子束光刻(electronic beam lithography, EBL)曝光出所需要的反点阵列掩膜, 然后用氧气反应离子束刻蚀(reactive ion etching, RIE)暴露出来的部分, 得到所设计的周期点阵缺陷. 接着将石墨烯反点网络放在自行搭建的等离子体增强化学气相沉积系统(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)中, 用柔和的氢等离子体对所设计出的周期点阵缺陷进行刻蚀. 氢等离子体刻蚀会进一步放大该设计的空位缺陷. 且不会引入新的缺陷, 氢等离子体处理后得到边缘为锯齿形取向的石墨烯反点网络. 通过调控氢等离子体的功率和刻蚀时间, 可以得到不同连接宽度的石墨烯反点网络, 具体的加工步骤如图1(a)所示. 反点网络拥有丰富的结构自由度, 如反点网络点阵类型、反点网络周期 a 与孔洞大小 d 及其边缘取向等. 图1(b)和图1(c)分别是长方形反点网络和三角反点网络结构示意图. 长方形点阵反点网络两个方向上的周期不一致, 是一个研究各向异性磁输运性质的理想平台. 图2(a)和图2(b)分别是在氮化硼衬底上制备出来的具有锯齿形边界取向的单层和双层的石墨烯反点网络样品的AFM形貌图. 单层石墨烯反点网络经过氢等离子刻蚀后, 圆形点阵缺陷会变成六角形的点阵缺陷. 而双层石墨烯反点网络经过氢等离子刻蚀后, 由于上下层石墨烯与衬底相互作用不同, 导致刻蚀速率不一致, 会出来两套六角孔洞. 在磁输运性质测量中, 选取的是具有三角周期阵列的单层石墨烯反点网络. 金属电极的制作过程先用电子束将PMMA胶曝光, 显影后先后蒸镀上Pd和Au.

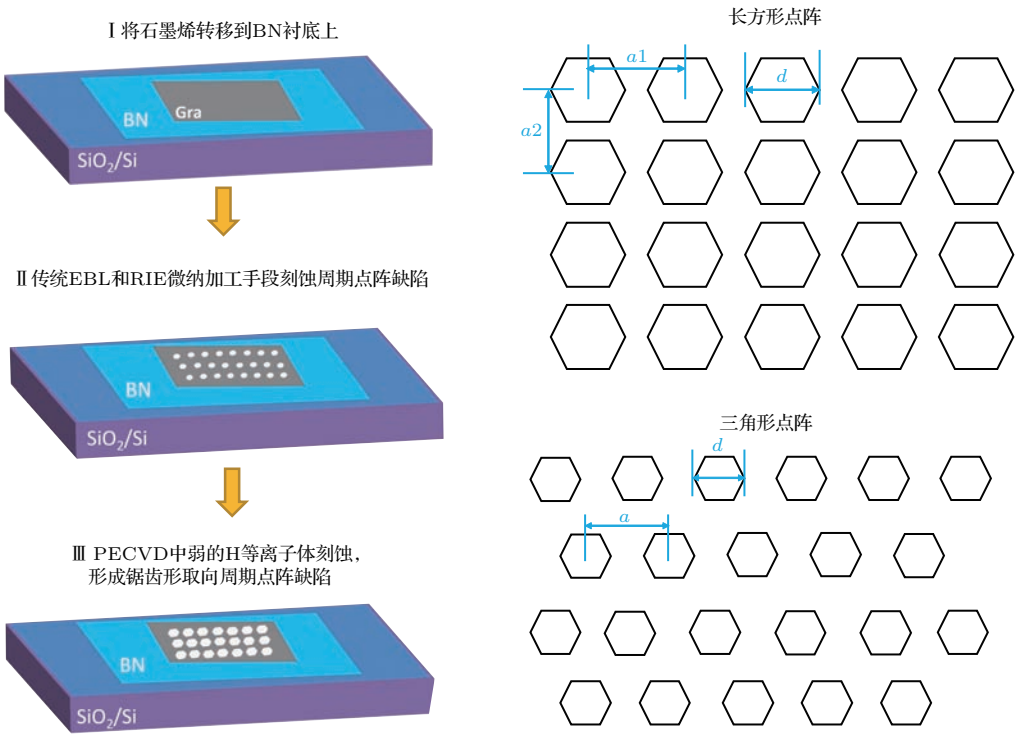


图 1 锯齿形取向石墨烯反点网络加工过程与阵列设计 (a) 氮化硼上锯齿形取向石墨烯反点网络加工过程; (b) 长方形反点网络示意图; (c) 三角形反点网络示意图

Fig. 1. Schematic of fabrication of zigzag edge graphene antidote lattices (GALs) and antidot lattice design: (a) Schematic of fabrication of zigzag edge GALs on h-BN; (b) schematic views of rectangular zigzag edge GALs; (c) schematic views of triangular zigzag edge GALs.

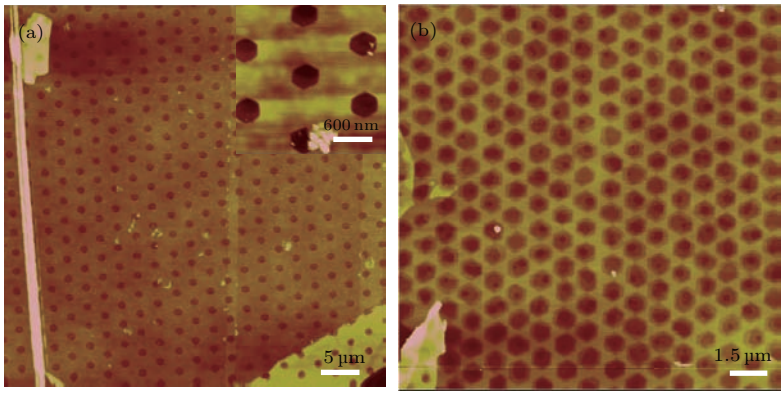


图 2 氮化硼上锯齿形边界单层和双层石墨烯反点网络形貌图 (a) 单层石墨烯反点网络; (b) 双层石墨烯反点网络

Fig. 2. AFM images of patterned zigzag-edge GALs on h-BN substrate: (a) Monolayer GALs on h-BN; (b) bilayer GALs on h-BN.

2.2 输运性质测量

石墨烯反点网络器件在室温电学测量主要使用 Agilent 公司的 4156C 半导体特性分析仪, 低温下磁输运性质测量是在低温磁输运系统中进行. 测量之前, 石墨烯器件会先在 H_2 气氛中升温到 220 °C, 保持若干小时进行退火, 以去除样品表面吸附的杂质. 在所有的磁输运测量中, 磁场方向都垂直于石墨烯薄膜.

3 结果与讨论

石墨烯反点网络可以看成是布满周期性空位缺陷的石墨烯或者是很多石墨烯纳米带交织而成的微结构, 周期性的缺陷会极大地降低其导电能力. 为观测到被人为引入周期性缺陷导致的无序所

掩盖掉的石墨烯反点网络本征的量子现象, 需要氮化硼上的石墨烯反点网络仍能保持较高的迁移率.

图3 (a) 所示为制备的一块质量较高的单层石墨烯反点网络在不同温度下的电学输运曲线. 该石墨烯反点网络的点阵周期为300 nm, 六角孔洞之间的平均间距和半径分别约为180 nm和60 nm. 通过两端法测量了石墨烯反点网络电阻和栅极电压的关系, 样品的场效应迁移率在室温和1.6 K时分别可以达到4280 $\mathrm{cm^2/(V\cdot s)}$和16000 $\mathrm{cm^2/(V\cdot s)}$, 这一结果表明本文制备的具有锯齿形边界取向的石墨烯反点网络的质量比较高. 图3 (a) 中内插图是对应样品的AFM形貌表征图. 变温电学曲线表明, 石墨烯反点网络在狄拉克点附近形成一个高阻态, 该样品在室温下的开关电流比$I_{\mathrm{on}}/I_{\mathrm{off}}$为6.67, 在低温 (1.6 K) 时, 样品的开关电流比上升到25. 相较于石墨烯纳米带和以往在二氧化硅/硅衬底上的石墨烯反点网络的研究[22], 低温下在本文样品中并没有观测到输运带隙, 这可能是由于石墨烯反点网络之间的间隙比较大 (180 nm) 或是由锯齿形边界的金属性边缘态所致.

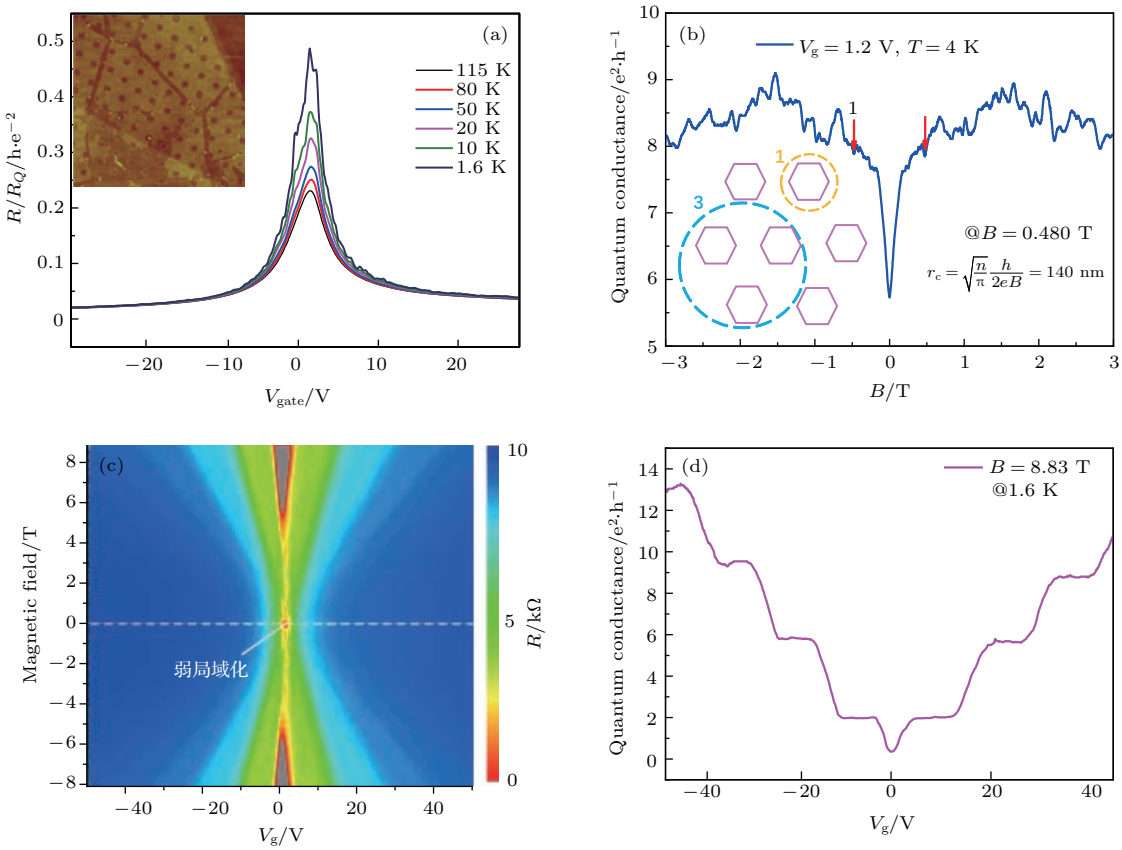


图3 石墨烯反点网络输运性质 (a) I-V 曲线随着温度的变化; (b) 在栅压$V_g = 1.2$ V时, 电阻随磁场的变化; (c) 磁阻随栅压和磁场强度变化的二维图像; (d) 器件的量子霍尔效应

Fig. 3. Transport characteristic of GALs at various temperature: (a) Gate dependence of quantum resistance at various temperature; (b) magnetoresistance at $V_g = 1.2$ V; (c) a magnetoresistance mapping for a zigzag edge GALs with period $a = 300$ nm on h-BN substrate; (d) quantum Hall effect in zigzag edge GALs.

载流子在低磁场下的输运行为可以反映所制备的石墨烯反点网络的结构特性. 当外加垂直方向磁场时, 反点网络中主要有以下三种载流子的贡献: 散射载流子 (scattering carriers)、顶扎载流子 (pinned carriers)、漂移载流子 (drifting carriers). 载流子在磁场中运动的回旋半径与磁场和载流子浓度满足如下关系: $2R_{\mathrm{c}} = (\hbar/eB)(\pi n_{\mathrm{s}})^{1/2}$. 当外加磁场非常小时, 反点网络中载流子的回旋运动半径很大, 载流子在反点网络的格点中不断被散射, 复杂的散射过程可以通过反点网络器件, 对应于散射载流子的运动. 当外加磁场增大时, 对应的回旋半径逐渐变小, 当回旋半径满足围绕一个格点或者多个格点组成的圆形轨道时, 载流子局域在反点周围, 形成顶扎载流子. 这种情况下导电通道无法

形成, 在输运特性曲线上体现为磁阻峰值. 随着磁场的增大, 当回旋半径小于反点间距的一半时, 载流子可以直接漂移通过反点网络, 磁阻会有一定的回落. 高磁场下由于朗道能级的分离又会产生Shubnikov-de Haas (SdH)振荡. 本文制备的石墨烯反点网络器件在栅压$V_g = 1.2$ V时, 电导在磁场0.480 T处有一个极小值, 此磁场下载流子运动回旋半径满足$2R_c = 140$ nm, 对应于载流子绕着一个空位缺陷运动, 亦即是公度振荡磁阻峰. 公度振荡磁阻峰的观测表明在氮化硼上使用氢等离子体刻蚀制备石墨烯反点网络的技术得到的样品质量较高. 在三角形阵列的反点网络中, 有可能观测到载流子围绕反点网络1, 3, 7个空位缺陷运动所导致的公度磁阻. 随着样品质量的增加, 载流子的平均自由程越大, 观测到的公度振荡峰也就越多. 可以尝试将锯齿形边界的石墨烯反点网络用氮化硼封装, 得到更加高质量的石墨烯反点网络样品[27].

为了观察石墨烯反点网络载流子运动更多的细节, 将磁场和栅电压作为自变量, 将电阻作为因变量, 测量得图3 (c)的磁阻mapping图. 载流子在反点网络周期性边界缺陷散射会导致弱局域化现象, 致使磁阻在零磁场时有一个极大值. 从磁阻随着栅压和磁场的二维mapping图, 可以看到弱局域现象在狄拉克点附近低载流子浓度区域较为明显. 随着磁场的增大, 当载流子的回旋运动半径明显小于一半的反点网络间距时, 可以观测到sdH振荡, 在更高磁场下, 朗道能级的简并度逐渐增大, 量子霍尔效应逐渐显现出来. 如图3 (d)所示, 在$B = 8.83$ T, 温度为1.6 K时可以清楚地看到器件的量子霍尔效应平台, 再次证明了所制备样品的质量较高.

然而, 我们更为感兴趣的反点网络周期势对石墨烯能带调控在当前样品的磁输运测量中尚未能体现出来. 一方面有可能是反点网络结构中人为引入的周期性空位缺陷对载流子散射所导致; 另一方面则与反点网络周期相关. 石墨烯与氮化硼莫尔超晶格的周期为15 nm, 而反点网络的周期相比于莫尔超晶格比较大. 此外, 这里还存在着空位缺陷周期势和本征石墨烯与氮化硼转角周期势的复合作用, 对能带的调控更为复杂. 因此, 进一步关于反点网络周期势对石墨烯能带调控的研究, 可以集中于系统地研究反点网络的周期与相应的输运性质, 探索其是否存在一个标度关系.

4 结 论

结合传统微纳加工和氢等离子体各向异性刻蚀技术, 在氮化硼衬底上制备了具有锯齿形边界取向的石墨烯反点网络. 在低温磁阻测量中, 我们观测到反点网络结构信息的公度振荡磁阻峰. 随着磁场的增加, 朗道能级简并度逐渐增大, 可以观测到样品磁阻从SdH振荡到高磁场下的量子霍尔效应平台的转变. 这些量子化现象表明该方法制备出的石墨烯反点网络样品质量较高. 然而, 我们更为感兴趣的石墨烯反点网络所带来的超晶格周期势对石墨烯能带的调控作用在目前输运测量中并未观测到. 这有可能与反点网络的周期相关, 需要调控反点网络的周期等自由度来开展更为系统的研究. 我们在氮化硼衬底上制备的高质量锯齿形边界取向的石墨烯反点网络的方法, 为后续研究周期势所引入的新奇量子现象提供了可能.

参考文献

[1] Kim K, Choi J Y, Kim T, Cho S H, Chung H J 2011 *Nature* **479** 338
[2] Liu D P, Yu Z M, Liu Y L 2016 *Phys. Rev. B* **94** 155102
[3] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
[4] Kim W Y, Kim K S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 408
[5] Min S K, Kim W Y, Cho Y, Kim K S 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 162
[6] Long M, Liu E, Wang P, Gao A, Xia H, Luo W, Wang B, Zeng J, Fu Y, Xu K, Zhou W, Lü Y, Yao S, Lu M, Chen Y, Ni Z, You Y, Zhang X, Qin S, Shi Y, Hu W, Xing D, Miao F 2016 *Nano Lett.* **16** 2254
[7] Zhang T T, Wu S, Yang R, Zhang G Y 2017 *Frontiers Phys.* **12** 127206
[8] Yu Z M, Pan H, Yao Y 2015 *Phys. Rev. B* **92** 155419
[9] Nikitin A Y, Guinea F, Martin-Moreno L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 151119
[10] Karamitaheri H, Pourfath M, Faez R, Kosina H 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 054506
[11] Pedersen T G, Flindt C, Pedersen J, Mortensen N A, Jauho A P, Pedersen K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136804
[12] Shen T, Wu Y Q, Capano M A, Rokhinson L P, Engel L W, Ye P D 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 122102
[13] Shimizu T, Nakamura J, Tada K, Yagi Y, Haruyama J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 023104
[14] Yagi R, Shimomura M, Tahara F, Kobara H, Fukada S 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 063707
[15] Eroms J, Weiss D 2009 *New J. Phys.* **11** 095021
[16] Bai J, Zhong X, Jiang S, Huang Y, Duan X 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 190

[17] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C C, Zhang L, Xie G, Cheng M, Wang D, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Zhang Y, Zhang G 2013 *Nat. Mater.* **12** 792

[18] Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Yu G L, Elias D C, Jalil R, Patel A A, Mishchenko A, Mayorov A S, Woods R C, Wallbank J R, Mucha-Kruczynski M, Piot B A, Potemski M, Grigorieva I V, Novoselov K S, Guinea F, Fal'ko V I, Geim A K 2013 *Nature* **497** 594

[19] Dean C R, Wang L, Maher P, Forsythe C, Ghahari F, Gao Y, Katoch J, Ishigami M, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Shepard K L, Hone J, Kim P 2013 *Nature* **497** 598

[20] Lu X B, Zhang G Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 077305 (in Chinese) [卢晓波, 张广宇 2015 物理学报 **64** 077305]

[21] Lu X, Yang W, Wang S, Wu S, Chen P, Zhang J, Zhao J, Meng J, Xie G, Wang D, Wang G, Zhang T T, Watanabe K, Taniguchi T, Yang R, Shi D, Zhang G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 113103

[22] Nihey F, Nakamura K, Takamasu T, Kido G, Sakon T, Motokawa M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 14872

[23] Smet J H, von Klitzing K, Weiss D, Wegscheider W 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4538

[24] Eroms J, Tolkiehn M, Weiss D, Rossler U, de Boeck J, Borghs S 2002 *Physica E* **12** 918

[25] Albrecht C, Smet J H, von Klitzing K, Weiss D, Umansky V V, Schweizer H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 147

[26] Shabani J, Shayegan M, Winkler R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 096803

[27] Sandner A, Preis T, Schell C, Giudici P, Watanabe K, Taniguchi T, Weiss D, Eroms J 2015 *Nano Lett.* **15** 8402

[28] Yagi R, Sakakibara R, Ebisuoka R, Onishi J, Watanabe K, Taniguchi T, Iye Y 2015 *Phys. Rev. B* **92** 195406

[29] Taychatanapat T, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2013 *Nat. Phys.* **9** 225

[30] Dean C R, Young A F, Cadden-Zimansky P, Wang L, Ren H, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Hone J, Shepard K L 2011 *Nat. Phys.* **7** 693

[31] Bischoff D, Krähenmann T, Dröscher S, Gruner M A, Barraud C, Ihn T, Ensslin K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 203103

[32] Yang R, Zhang L, Wang Y, Shi Z, Shi D, Gao H, Wang E, Zhang G 2010 *Adv. Mater.* **22** 4014

[33] Shi Z, Yang R, Zhang L, Wang Y, Liu D, Shi D, Wang E, Zhang G 2011 *Adv. Mater.* **23** 3061

[34] Wang G, Wu S, Zhang T, Chen P, Lu X, Wang S, Wang D, Watanabe K, Taniguchi T, Shi D, Yang R, Zhang G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 053101

[35] Wang G L, Xie L, Chen P, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 196101 (in Chinese) [王国乐, 谢立, 陈鹏, 杨蓉, 时东霞, 张广宇 2016 物理学报 **65** 196101]

[36] Zomer P J, Dash S P, Tombros N, van Wees B J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 232104

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

Fabrication of zigzag-edged graphene antidot lattice and its transport properties*

Zhang Ting-Ting[1)4)] Cheng Meng[1)] Yang Rong[1)4)†] Zhang Guang-Yu[1)2)3)4)‡]

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Beijing Key Laboratory for Nanomaterials and Nanodevices, Beijing 100190, China*)

3) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China*)

4) (*School of Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 29 June 2017; revised manuscript received 21 August 2017)

Abstract

Graphene nanostructures with defined edges are proposed as a promising platform for the realization of nano-electronics and spin-electronics. However, patterned graphene nanostructure can lead to extra damage and drastically reduce its charge carrier mobility due to the edge disorder. The high flexibility of a top-down patterning method with edge smoothness is extremely desirable. Hydrogen plasma enhanced anisotropic etching graphene is demonstrated to be an efficient method of fabricating zigzag-edge graphene nanostructures. In addition, boron nitride is shown to be an excellent substrate for graphene due to its atomic flatness. Here in this work, we fabricate zigzag edge graphene antidot lattices on a boron nitride substrate via dry transfer method and traditional electron beam lithography, and reactive ion etching followed by hydrogen anisotropic etching approach. At low magnetic fields, weak localization is observed and its visibility is enhanced by intervalley scattering on antidot edges. We observe commensurate features in magnetotransport properties which stem from carriers around one antidot, signifying the high quality of our patterned samples. At high magnetic field, crossover from Shubnikov-de Haas oscillation to quantum Hall effect can be clearly observed due to the high mobility of our zigzag edge graphene antidot lattices. The transport properties of our patterned samples suggest that our fabrication method paves the way for achieving high quality graphene antidot lattices. High quality zigzag edge graphene antidot lattice might be a great platform to study the transport properties of lateral superlattice potential modulation graphene.

Keywords: graphene, boron nitride, antidot lattices, transport

PACS: 61.72.S–, 81.05.ue, 61.48.Gh, 05.60.Gg **DOI:** 10.7498/aps.66.216103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61325021, 11574361, 61390503) and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CB934500, 2013CBA01602).

† Corresponding author. E-mail: ryang@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: gyzhang@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

类石墨烯锗烯研究进展

秦志辉

Recent progress of graphene-like germanene

Qin Zhi-Hui

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 216802 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.216802
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216802
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

基于毫米级单晶石墨烯的倍频器性能研究
Gigahertz frequency doubler based on millimeter-scale single-crystal graphene
物理学报.2017, 66(21): 217305 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217305

硅烯中受电场调控的体能隙和朗道能级
Electric field controlled energy gap and Landau levels in silicene
物理学报.2015, 64(8): 087302 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087302

一维石墨烯超晶格上的氢吸附
Hydrogen adsorption on one-dimensional graphene superlattices
物理学报.2014, 63(19): 197301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197301

单层与双层石墨烯的光学吸收性质研究
Optical absorptions in monolayer and bilayer graphene
物理学报.2013, 62(18): 187301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187301

旋转双层石墨烯的电子结构
Electronic structure of twisted bilayer graphene
物理学报.2013, 62(15): 157302 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.157302

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

类石墨烯锗烯研究进展*

秦志辉†

(湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

(2017年8月5日收到; 2017年9月12日收到修改稿)

近年来, 伴随石墨烯研究的深入开展, 考虑到兼容半导体工业, 构筑类石墨烯锗烯并探究其奇特电学性质已成为凝聚态物理领域的研究前沿. 本文首先简要介绍了锗烯这一全新二维体系的理论研究进展, 包括锗烯的几何结构、电子结构及其调控以及它们之间的关系. 理论研究表明, 因最近邻原子间距大, 锗烯比硅烯更难构筑, 实验上构筑锗烯颇具挑战性. 针对这一问题, 介绍了实验上制备锗烯的一些进展, 重点介绍了金属表面外延制备锗烯, 并对本征锗烯的制备及其在未来纳电子学器件的潜在应用做出了展望.

关键词: 锗烯, 石墨烯, 电子结构, 扫描隧道显微术

PACS: 68.43.Hn, 73.22.Pr, 73.22.–f, 68.37.Ef **DOI:** 10.7498/aps.66.216802

1 引 言

石墨烯因其六角蜂窝结构的晶格对称性而展现出许多卓越的物理性质[1], 自2004年被英国科学家Geim和Novoselov发现并作为第一种真正意义上的二维材料呈现在人们的面前以来[2], 已经成为凝聚态材料与物理[3,4]、催化[5]、能源[6]、光电子[7]等领域的研究热点. 然而, 受六重对称性的保护, 石墨烯在没有自旋轨道耦合(spin-orbit coupling, SOC)作用下, 其电子能带是无能隙的. 即使考虑SOC作用, 它的能隙尽管能够打开, 但仅为μeV量级[8], 对其在纳电子学中的应用是很不利的, 比如无法实现“开”与“关”两种状态, 无法用于二进制逻辑操作.

早在1994年, Takeda和Shiraishi[9]基于密度泛函理论研究提出与碳同IV族的硅和锗可形成翘曲的蜂窝结构, 但并未引起研究人员的关注. 近几年来, 伴随石墨烯研究的深入开展, 硅和锗的类石墨烯的单质二维原子晶体也逐渐成为研究前沿[10]. 2007年, Guzmán-Verri和Lew Yan Voon[11]采用紧束缚理论提出硅可形成类似石墨烯的单原子蜂窝状结构且在布里渊区的K和K'同样具有狄拉克锥并首次将其命名为硅烯. 2009年, Cahangirov等[12]理论上指出低翘曲(< 1 Å)结构的硅烯和锗烯相比其高翘曲结构更加稳定, 可形成sp^2和sp^3杂化轨道混合的情况, 其中sp^2杂化轨道使其具有与石墨烯类似的狄拉克型电子结构, 其布里渊区同样有六个线性色散的狄拉克锥. 然而, 同一年, Lebègue和Eriksson[13]理论研究指出硅原子可以形成稳定的平面蜂窝状结构, 且具有类石墨烯的狄拉克型电子结构, 但是平面结构的锗烯则呈现金属性, 不具有狄拉克型电子结构. 该结论被Houssa等[14,15]进一步的理论研究所证实. 然而, 2011年Yao等[16,17]理论研究证实二维硅烯和锗烯都倾向形成低翘曲结构而不是平面结构, 且电子结构计算表明二维六角锗烯因其翘曲结构而具有相比硅烯(1.55 meV)更大的SOC能隙(23.9 meV), 更容易实现量子自旋霍尔效应的观测(277 K). 2012年, 研究人员先后在实验室中成功制备出单层硅烯(具体见“3 锗烯制备”), 证明了理论预言的二维硅烯原子晶体的确存在. 2015年, 研究人员采用三明治封装首

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CBA01600)和国家自然科学基金(批准号: 11574350)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhqin@hnu.edu.cn; zhqin@wipm.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

次实现了原子级硅烯场效应晶体管的构筑, 但由于其不稳定性, 只存在了几分钟 [18].

伴随硅烯的发展, 考虑到理论预言锗烯具有比硅烯更大的SOC能隙以及与现有的硅基半导体工业的兼容性, 研究人员逐渐关注锗的类石墨烯二维单质原子晶体——锗烯, 并探究其非同寻常的电子学性质. 基于此, 本文介绍了锗烯的翘曲结构、电子能带结构及其调控, 实验上制备锗烯的方法并展望了其在未来的自旋电子学和纳电子学器件等领域潜在的应用前景.

2 锗烯物性

2.1 翘曲结构与电子结构

自从理论预言存在稳定的自由锗烯 [12] 以来, 研究人员采用基于密度泛函理论维也纳从头计算模拟软件包 (VASP), 运用投影缀加波法和广义梯度近似等, 理论研究了有关锗烯的几何与电子结构性质 [14,19−21].

Si与Ge和C同属IV主族, 具有相似的电子组态, 其核外四电子占据s, p轨道. 锗烯同硅烯、石墨烯一样, 均可形成蜂窝状结构. 然而, C→Si→Ge原子数增加, 离子半径增大, 原子核外电子运动的相对论效应增强, 由其组成的蜂窝状结构的面内最近邻原子间距d、晶格常数$a(=\sqrt{3}d)$以及翘曲度Δ增加. 众所周知, 石墨烯具有平面的蜂窝状结构. 石墨烯中p_z轨道形成π键, s, p_x, p_y轨道形成σ键, π键与σ键垂直而互相不耦合. 相比石墨烯, 锗烯中由于Ge—Ge原子之间较大的成键间距削弱了其π电子交叠, (π/π*)成键极大地减弱 [19], π-π相互作用比石墨烯中弱. 而非平面结构中的p_z轨道与sp^2轨道间夹角减小导致π-σ相互耦合作用加强, 形成以sp^2为主、sp^2和sp^3杂化轨道混合的情况, 通过由平面结构的D_{6h}点群降低到D_{3d}点群对称形成翘曲结构 (如图1所示) 来释放局域结构应力, 从而降低 (约合0.26 eV/atom [19]) 整个系统的能量 [20]. 而且, 成键轨道和反键轨道之间产生一定的能量劈裂. 总之, 这个翘曲度Δ最终是由平衡电子能和弹性能来确定. 采用不同的理论方法, 研究人员计算得到锗烯的翘曲度Δ在0.64—0.74 Å之间 [22]. 相比硅烯 (0.44 Å), 锗烯形成翘曲结构, d相比平面结构的2.351 Å增加到2.439 Å, Δ增加至0.67 Å, 同时其费米速度降低0.6×10^5 m/s [19].

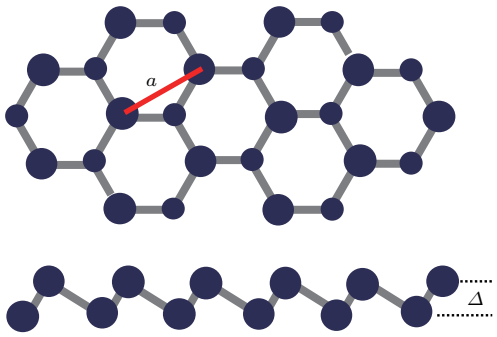


图1 单层锗烯翘曲结构示意图 (上图为俯视图, 下图为侧视图)

Fig. 1. Ball and stick models of buckled germanene (upper, top view; bottom, side view).

电子结构的理论计算表明, 低翘曲度锗烯同平面结构锗烯都具有类石墨烯的狄拉克型电子结构, 其布里渊区同样有六个线性色散的狄拉克锥, 如图2所示 [12]. 相比而言, 高起伏度的锗烯具有金属性. 对于平面结构锗烯, 其π与π*能带相交于布里渊区中的K和K'点并位于费米能级之上, 因此也具有金属性. 而对于低翘曲结构的锗烯, 其π和π*

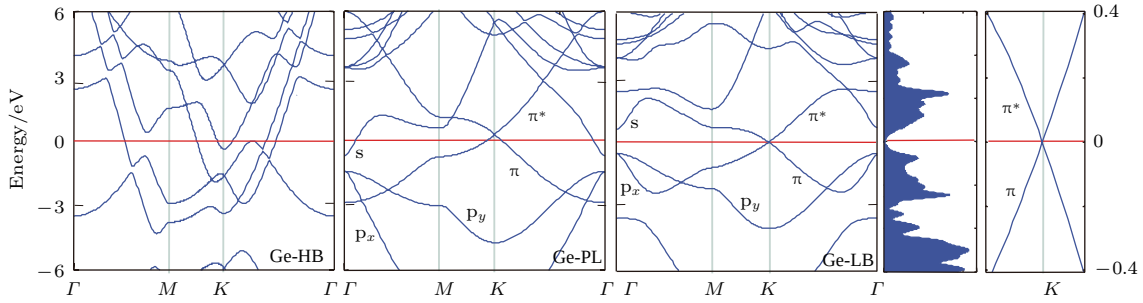


图2 高低翘曲度锗烯的电子能带结构以及低翘曲度锗烯的态密度计算结果 (摘自文献 [12])

Fig. 2. The calculated energy band structure of germanene for high-buckled (HB), planar (PL), and low-buckled (LB) structures. For LB structure the density of states is also presented. The crossing of the π and π* bands at K and K' points of Brillouin zone is amplified to show the linear dispersion near the cross section point. Adapted from Ref. [12].

能带在布里渊区中的 K 和 K' 点费米能级处交叉而具有半金属性, 且在交叉处附近, 能带表现为线性色散特征, 所以, 在 K 和 K' 处的电子行为可用非相对论的狄拉克方程来描述. 由此可见, 锗烯的翘曲结构对形成其内在电子结构起着决定性作用. 另外, 平面结构锗烯中π轨道仅仅通过内在的二阶的SOC与 σ 轨道耦合; 相比而言, 对于低翘曲结构的锗烯, 如前所述, 其π-σ 相互耦合作用加强而导致SOC包含一阶SO相互作用, 引起DP处产生23.9 meV 能带带隙(对应于277 K), 可以相对容易地在实验上实现量子自旋霍尔效应的观测[16]. 另外, 通过电子-声子耦合, 锗烯的翘曲结构亦可极大地影响其电子结构[23].

2.2 电子结构调控

到目前为止, 大量理论工作致力于锗烯电子结构的调控. 理论研究指出锗烯纳米带因其横向量子限制效应而引入能带带隙, 可用于构筑高性能场效应晶体管[24,25]; 其扶手椅型(arm-chair)边缘和锯齿型(zig-zag)边缘表现出的电、磁性质与纳米带的宽度和边缘晶向结构密切相关[11], 尤其是N或者B掺杂可导致arm-chair边缘由半导体性向金属性转变以及诱导zig-zag边缘由反铁磁半导体向铁磁半导体转变[21]. 不仅如此, 北京大学Lü等[26]利用第一性原理的密度泛函方法证明具有起伏结构的单层锗烯的能隙可以通过施加垂直方向的电场而打开, 且打开的能隙随电场强度呈线性增加. 他们还发现锗烯中 sp^2 和 sp^3 杂化轨道混合导致锗原子与表面吸附的碱金属原子之间可形成很强的键, 它们之间的电荷转移诱导形成极强的内建电场, 可以保持锗烯电荷载流子高迁移率的同时, 有效地破坏锗烯子晶格对称性, 从而在狄拉克点处打开能隙并形成n型掺杂的锗烯[22]. 中国科学技术大学Yang等[27]理论研究指出化学吸附的气体小分子也可以有效打开锗烯的能隙, 尤其是 NO_2 分子与锗烯的强化学键导致锗烯向 NO_2 分子转移电子, 其狄拉克点上移至费米能级以上形成p型掺杂的锗烯. 锗烯的电子结构还可以借助吸附3d过渡金属[24,28,29]、氢化[21,30–32]、卤化[30,33,34]等方法, 通过调控其翘曲结构而获得调控. 例如, 锗烯中一套子晶格被卤化会诱导另一套子晶格产生铁磁有序分布, 其居里温度达509 K, 室温下即可实现量子反常霍尔效应[34]. 类似完全氢化石墨烯(石墨烷), 氢化是另外一种打开锗烯带隙的途径. 理论预言完全氢化的锗烯(即锗烷)是可以稳定存在的且具有直接带隙(约2 eV)的半导体[35], 而部分氢化的锗烯可呈现磁性[36]. 进一步甲基化锗烷可以增加其带隙并提高其稳定性及光电子特性[37].

3 锗烯制备

理论预言再好, 最终需要实验上将其制备出来, 才能促进锗烯这一新型二维有序单原子晶体的发展与应用. 基于量子化学理论, 体相中的硅和锗原子 sp^2 杂化构成二维平面结构并不存在, 而是以 sp^3 杂化成金刚石结构, 原子之间强的共价键很难被破坏, 不可能像通过类似解理石墨块体获得石墨烯那样来获得硅烯和锗烯. 2012年, 硅烯由国内吴克辉研究组、法国 Le Lay 教授研究组、日本Yamada-Takamura教授研究组以及国内高鸿钧院士研究组分别在Ag(111)[38,39]、二硼化锆薄膜[40]以及Ir(111)[41]上通过超高真空表面外延生长的方法成功制备得到. 尽管实验上外延获得的硅烯结构因其与衬底间的耦合相互作用及能带杂化导致硅烯出现重构, 与理论预言的近自由状态的硅烯结构有所区别, 但以上实验结果一定程度上证实了先前有关硅烯结构及其相关物性的理论预言[12,17]. 2013年, 美国科学家在锗晶体中每层之间挤入一些钙原子, 用水将钙溶解, 并用氢原子填满留下的化学键首次成功制造出填充了氢原子的单原子厚度的直接带隙半导体“单锗(Germanane)”, 其电子迁移率是硅的10倍, 因而有望取代硅用于制造性能更好的晶体管[42]. 此时, 理论预测的物理性能更优良的由单层锗原子组成的二维蜂窝状锗烯愈发引起研究人员的关注. 同石墨烯和硅烯相比, 理论预测锗烯的物理性能更优良, 能够突破现有的硅基半导体遇到的物理极限, 因此, 制备锗的类石墨烯蜂窝状结构对未来电子学极其重要.

借鉴体相同样是 sp^3 杂化的硅可在固体表面外延生长而得到硅烯[38–41], 超高真空表面分子束外延制备锗烯不失是一种有效方法. 山东大学Li和Zhao[43]通过第一性原理计算证明了这一点, 指出锗与硅在Ag(111)上的吸附能接近, 可类似外延硅烯那样在Ag(111)上制备锗烯, 但因晶格间公度性不同所得结构会有所区别. 起伏结构的锗烯相比于硅烯, 其晶格常数及其最近邻原子间距大, 这减弱

了其π轨道重叠[16], 从而相比硅烯, 锗烯更难构筑而颇具挑战性.

2014年, 我们在Pt(111)上通过超高真空表面物理气相可控外延生长锗原子法在国际上首次制备出单层起伏的由锗原子构成的二维蜂窝结构的单原子层锗烯[44], 如图3所示.

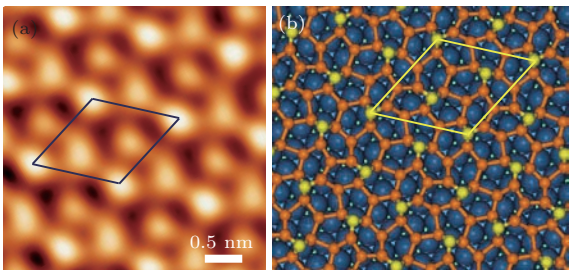


图3 Pt(111)表面形成的$(\sqrt{19}\times\sqrt{19})$超结构锗烯单原子层 (a) 原子分辨扫描隧道显微镜(STM)图像($U=1$ V, $I=0.05$ nA); (b) 计算得到的相应的弛豫原子模型的俯视图[44]

Fig. 3. Germanium superstructure formed on the Pt(111) surface: (a) Zoomed-in scanning tunneling microscopy (STM) image ($U=1$ V, $I=0.05$ nA) of the germanium adlayer; (b) top view of the relaxed atomic model of the (3×3) germanene/$(\sqrt{19}\times\sqrt{19})$ Pt(111) configuration. The blue, yellow, and orange spheres represent Pt, protruding Ge, and other Ge atoms, respectively; a unit cell is outlined in yellow. Adapted from Ref. [44].

通过低能电子衍射和STM的原位表征, 研究发现锗的二维蜂窝结构相对Pt(111)基底形成一个$(\sqrt{19}\times\sqrt{19})R\,23^\circ$周期性的超结构, 这一超结构恰好对应于锗烯晶格的$(3\times3)$结构. 通过基于密度泛函的第一性原理结构优化验证了这种超结构模型, 并发现每个元胞中仅有一个锗原子向上翘曲, 翘曲度约为0.6 Å, 而另外五个锗原子则保持相似的高度, 起伏的周期结构使得锗烯可能具有更强的SOC; 进一步通过电子局域函数的计算揭示了锗烯原子层的连续性, 锗烯中的Ge原子以共价键结合而形成有序的锗的二维蜂窝状晶格材料.

2014年, 法国Le Lay教授等[45]同样采用外延方法在Au(111)上制备得到单原子层锗烯. 他们研究发现锗烯在Au(111)上形成近乎平面的蜂窝状结构, 如图4(a)所示, 其相对Au(111)基底形成一个$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$周期性结构, 对应于$(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ Au(111)(图4(b)). 随后研究人员采用同样的方法分别在Al(111)[46,47]和Ge(110)[48,49]上陆续实现了锗烯的制备. 其中Deviraz等[46]发现锗烯在Al(111)上形成连续的蜂窝状结构, 如图4(c)所示. 其结构优化分析表明该蜂窝状结构相对Al(111)晶格为(3×3)重构, 该(3×3)结构由8个锗原子构成, 而且每两个STM所分辨的锗原子归属于同一个锗烯六元环, 也就是说锗烯六元环中有一对相向分布

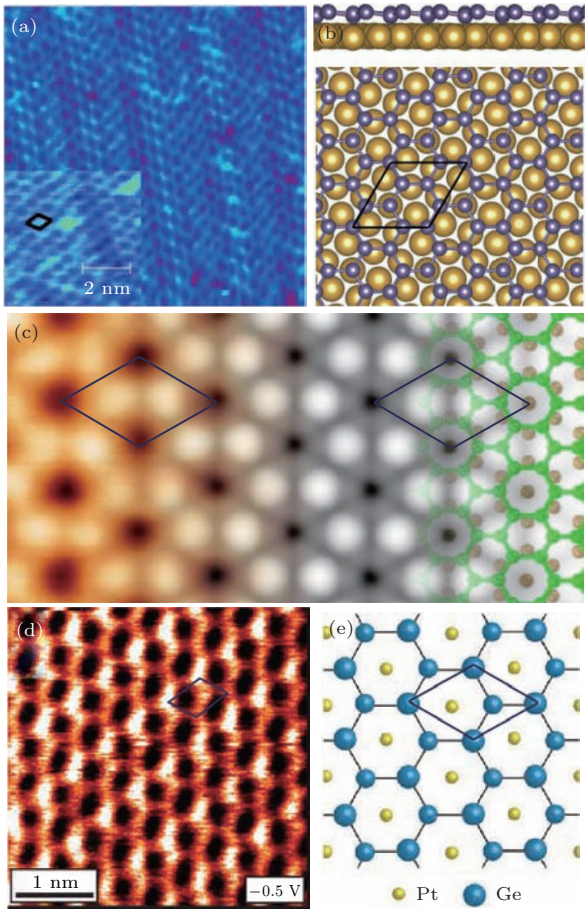


图4 在各种金属表面生长得到锗烯 (a) Au(111)表面形成的$(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$超结构锗烯吸附层[45]; (b) 计算得到的弛豫原子模型的俯视图和侧视图[45]; (c) Al(111)表面形成的锗烯吸附层及其相应的弛豫原子模型[46]; (d) Ge(110)上Ge_2Pt团簇表面形成的锗烯表面层的STM图像及其(e)相应的弛豫原子模型[49]

Fig. 4. Germanene grown on various metal substrates: (a) STM image ($U=-1.12$ V, $I=1.58$ nA, 16.2 nm × 16.2 nm) of the modulated honeycomb $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ superstructure on Au(111) with a close-up in the bottom left corner, the $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ unit cell is drawn in black[45]; (b) atomic structures (side and top views) of the $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ germanene on the $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ Au(111) surface[45]; (c) STM image ($U=-0.7$ V, $I=0.3$ nA) of germanene and top view of the relaxed atomic model of the germanene on Al(111) surface, the rhombus indicates the unit mesh of germanene[46]; (d) STM image ($U=-0.5$ V, $I=0.5$ nA, 3.9 nm × 3.9 nm) of germanene termination of Ge_2Pt crystals on Ge(110)[49]; (e) the corresponding schematic ball model, top layer is buckled honeycomb lattice (germanene, in blue), second layer is platinum (in yellow)[49].

的锗原子向上翘曲而被STM所分辨, 其翘曲程度约为1.23 Å. Zandvliet教授等[48]将Pt原子直接沉积在Ge(110)表面并随后高温退火, 在形成的Ge_2Pt团簇的表面上得到了翘曲的蜂窝状结构, 如图4(d)所示, 相应的结构优化分析表明该翘曲的蜂窝状结构是高温退火过程中锗原子向Ge_2Pt团簇表面偏析而形成完全由锗原子构成的单层锗烯(图4(e)), 其翘曲度为0.2 Å.

由以上研究可以看出, 对仅有一个单原子层厚的二维锗烯, 金属衬底能带杂化及界面相互(耦合)作用引起锗原子不同程度的翘曲进而导致形成不同的周期结构. 同时, 金属表面电子的散射对锗烯的影响也是不可忽视的, 不同位置的锗原子与金属衬底的间距不同, 相互作用不同, 基底传导电子在费米面附近的态密度也不同, 导致其中sp^2和sp^3杂化轨道比例发生变化. 而且, 衬底引起的载流子散射和电声相互作用会造成与其担载的锗烯电子态杂化, 进而破坏其狄拉克电子态等本征物性[50−54].

2016年, 我们在Cu(111)衬底上制备得到单层锗烯[55], 如图5(a)所示, 单层锗烯呈现蜂窝状结构. 因锗烯1×1晶格与Cu(111)晶格匹配导致其最近邻原子间距(约2.54 Å)略大于理论预言的自由锗烯晶格(约2.38 Å[12]), 如图5(b)所示, 其蜂窝状结构并无起伏. 由于单层锗烯与Cu(111)表面存在较强的相互作用, 因此并未发现其存在狄拉克电子态[55]. 通过优化制备条件, 进一步得到了双层锗烯, 如图5(c)所示. 第一性原理结构优化计算表明该双层锗烯是由上下两层锗烯Bernal-stacked堆垛而成双层锗烯, 且上下两层锗烯形成翘曲(0.61 Å)结构, 如图5(d)所示. 相比单层锗烯, 双层锗烯在费米能级附近成线性能量色散关系而呈现完美的对称的"V"形dI/dV电子态, 如文献[55]中图3所示. 需要引起重视的是费米能级附近呈现的"V"形dI/dV电子态, 是与双层锗烯的Bernal堆垛结构密切相关的. 如果上下两层锗烯的蜂窝状结构相对有一夹角θ(θ为0对应Bernal堆垛结构), 狄拉克锥会分裂成两个独立的狄拉克锥, 形成两个范霍夫奇点, 从而破坏"V"形dI/dV电子态. 差分电荷密度分布计算, 如文献[55]中图4(a)和图4(b), 表明底层锗烯有效地屏蔽Cu(111)的电子散射而使得顶层锗烯与衬底之间无电荷转移. 底层锗原子失去电子(类似空穴掺杂)导致所探测的狄拉克点位于费米能级以上30 meV位置. 电子局域功函数计算表明锗烯层间存在共价键, 该共价键尽管有利于形成起伏的翘曲结构, 翘曲的周期结构使得锗烯可能具有更强的SOC, 但会导致狄拉克点附近出现额外的电子态. 尽管锗烯呈现出了二维狄拉克费米子线性能带色散特征[55], 但并不意味着其具有理论预言的自由状态锗烯的本征物性. 锗烯与Cu(111)衬底之间的相互作用需要进一步减弱, 以便有效地屏蔽衬底金属的电子散射. 法国Le Lay教授研究组[45]

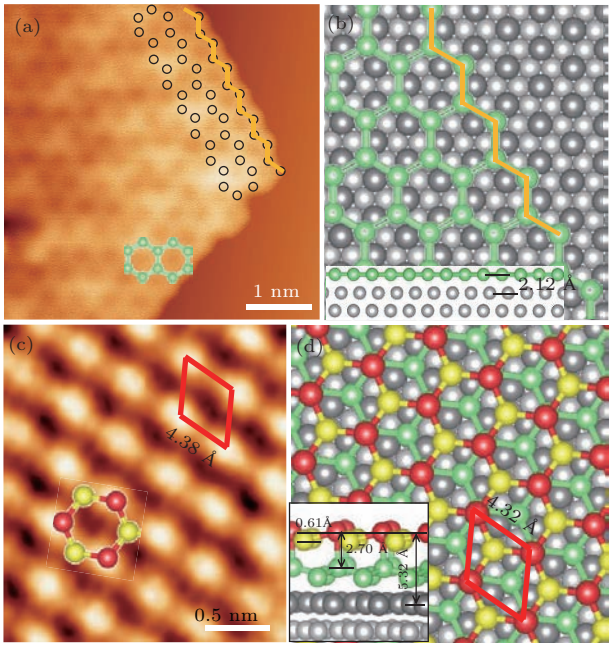


图5 (a) Cu(111)表面生长得到的单原子层锗烯的STM图像($U=-0.10$ V, $I=0.03$ nA); (b) Cu(111)表面锗烯的弛豫结构俯视图, 插图为侧视结构图, 表明单层锗烯在Cu(111)表面形成了平面蜂窝状结构; (c) 双层锗烯的STM图像($V=0.06$ V, $I=0.07$ nA)揭示了周期为4.38 Å的超周期结构; (d) Bernal-stacking双层锗烯($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R 30°结构的俯视图, 插图为侧视结构图, 表明每一层锗烯的起伏度为0.61 Å, 层间间距为2.70 Å[55]

Fig. 5. (a) Topographic STM image ($U=-0.10$ V, $I=0.03$ nA) of monoatomic-layer germanene on Cu(111); (b) top view of the relaxed atomic model of the (1×1) germanene/Cu(111) configuration; inset is side view of the configuration that shows the planarity of germanium atoms with respect to the underlying Cu lattice; (c) STM image ($V=0.06$ V, $I=0.07$ nA) of a biatomic-layer (BL) germanene on Cu(111), revealing the periodicity of the germanene superstructure (4.38 Å); (d) schematic illustrating (top view) the relaxed atomic model of the ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R 30° BL germanene/Cu(111) configuration, inset is side view of the configuration that reveals a corrugation of ~ 0.61 Å in the adlayer and the interlayer distance between the two germanium layers of 2.70 Å. One unit cell is indicated as a red rhombus. Adapted from Ref. [55].

在Au(111)上实现单层锗烯制备的基础之上继续增大覆盖度, 构筑多层锗烯, 通过减弱与衬底界面相互作用使得顶层锗烯呈现出二维狄拉克费米子线性能带色散特征[56].

4 展 望

锗烯在纳电子学器件中的应用亟需实现具有本征物性准自由锗烯的构筑. 理论研究表明范德瓦耳斯外延的锗烯可保持其狄拉克型电子结构等本征物性[51,57,58]. 到目前为止, 研究人员直接在石墨[59]和二硫化钼(MoS_2)[60]上范德瓦耳斯外延得到锗烯, 然而锗烯与石墨或MoS_2衬底之间的弱范德瓦耳斯作用力不利于形成翘曲结构的锗烯, 无法在狄拉克点处打开带隙[61]. 另外, 理论研究表明, 沿(111)方向在双层GaAs中插入双层锗, 形成GaAs/Ge/GaAs三明治结构, 该结构中界面处电荷积累引起的电场效应导致更大的SOC作用, 其能隙可达0.8 V[62]. 因此, 探索在介质层(例如GaAs, 六方氮化硼(h-BN))上直接生长制备高质量的二维锗烯材料, 了解其生长机理, 实现其翘曲结构的可控制备是其器件化过程中亟需解决的关键问题.

5 结 论

本文介绍了锗烯这一新型二维有序单原子晶体物性研究的理论工作以及锗烯的实验制备方面的研究进展. 尽管在不同的金属和半导体表面上实现了锗烯的生长制备, 进而证实了理论预言锗烯的存在性, 但是锗烯的实验研究工作还只是处于初期阶段, 还有大量的理论预言的新奇物性需要去探索和研究. 这就需要制备准自由状态的锗烯, 探测其本征物性, 探索其中的新物理效应及其应用, 为锗烯基纳电子器件的潜在应用提供科学依据.

参考文献

[1] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109

[2] 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

[3] Dai B, Fu L, Zou Z, Wang M, Xu H, Wang S, Liu Z F 2011 *Nat. Commun.* **2** 522

[4] Pan Y, Zhang H G, Shi D X, Sun J T, Du S X, Liu F, Gao H J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2777

[5] Mu R, Fu Q, Jin L, Yu L, Fang G, Tan D, Bao X H 2012 *Angew. Chem. Int. Edit.* **51** 4856

[6] Wu Z S, Feng X L, Cheng H M 2014 *Natl. Sci. Rev.* **1** 277

[7] Ju L, Velasco Jr J, Huang E, Kahn S, Nosiglia C, Tsai H, Yang W, Taniguchi T, Watanabe K, Zhang Y, Zhang G, Crommie M, Zettl A, Wang F 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 348

[8] Yao Y, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 041401(R)

[9] Takeda K, Shiraish K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14916

[10] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766

[11] Guzmán-Verri G G, Lew Yan Voon L C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075131

[12] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Şhin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804

[13] Lebègue S, Eriksson O 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115409

[14] Houssa M, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 082111

[15] Houssa M, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 112106

[16] Liu C C, Feng W, Yao Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802

[17] Liu C C, Jiang H, Yao Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195430

[18] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, Grazianetti C, Fanciulli M, Dubey M, Molle A, Akinwande D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 227

[19] Roome N J, David Carey J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 7743

[20] Nijamudheen A, Bhattacharjee R, Choudhury S, Datta A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 3802

[21] Trivedi S, Srivastava A, Kurchania R 2014 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **11** 1

[22] Ye M, Quhe R, Zheng J, Ni Z, Wang Y, Yuan Y, Tse G, Shi J, Gao Z, Lü J 2014 *Physica E* **59** 60

[23] Zhuang J, Gao N, Li Z, Xu X, Wang J, Zhao J, Dou S X, Du Y 2017 *ACS Nano* **11** 3553

[24] Li S, Zhang C, Ji W, Li F, Wang P, Hu S, Yan S, Liu Y 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 15968

[25] Si C, Liu J, Xu Y, Wu J, Gu B L, Duan W 2014 *Phys. Rev. B* **89** 115429

[26] Ni Z, Liu Q, Tang K, Zheng J, Zhou J, Qin R, Gao Z, Yu D, Lu J 2012 *Nano Lett.* **12** 113

[27] Xia W, Hu W, Li Z, Yang J L 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 22495

[28] Kaloni T P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 25200

[29] Kaneko S, Tsuchiya H, Kamakura Y, Mori N, Matsuto O 2014 *Appl. Phys. Express* **7** 035102

[30] Cahangirov S, Topsakal M, Ciraci S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195120

[31] Pang Q, Zhang Y, Zhang J M, Ji V, Xu K W 2011 *Nanoscale* **3** 4330

[32] Kaloni T P, Schwingenschlögla U 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 184307

[33] Ma Y, Dai Y, Niu C, Huang B 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 12587
[34] Wu S C, Shan G, Yan B 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 256401
[35] Zólyomi V, Wallbank J R, Fal'ko V I 2014 *2D Mater.* **1** 011005
[36] Yu W, Yan J, Gao S 2015 *Nanoscale Res. Lett.* **10** 351
[37] Jiang S, Butler S, Bianco E, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2014 *Nat. Commun.* **5** 3389
[38] Feng B, Ding Z, Meng S, Yao Y, He X, Cheng P, Chen L, Wu K H 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
[39] Vogt P, de Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Carmen Asensio M, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
[40] Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T, Kawai H, Wang Y, Yamada-Takamura Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 245501
[41] Meng L, Wang Y, Zhang L, Du S, Wu R, Li L, Zhang Y, Li G, Zhou H, Hofer W A, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 685
[42] Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414
[43] Li L, Zhao M W 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 16853
[44] Li L, Lu S, Pan J, Qin Z, Wang Y, Wang Y, Cao G, Du S, Gao H J 2014 *Adv. Mater.* **26** 4820
[45] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Le Lay G 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
[46] Derivaz M, Dentel D, Stephan R, Hanf M C, Mehdaoui A, Sonnet P, Pirri C 2015 *Nano Lett.* **15** 2510
[47] Fukaya Y, Matsuda I, Feng B, Mochizuki I, Hyodo T, Shamoto S 2016 *2D Mater.* **3** 035019
[48] Zhang L, Bampoulis P, van Houselt A, Zandvliet H J W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 111605
[49] Bampoulis P, Zhang L, Safaei A, van Gastel R, Poelsema B, Zandvliet H J W 2014 *J. Phys. Condens. Matter* **26** 442001
[50] Lin C L, Arafune R, Kawahara K, Kanno M, Tsukahara N, Minamitani E, Kim Y, Kawai M, Takagi N 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 076801
[51] Guo Z, Furuya S, Iwata J, Oshiyama A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235435
[52] Wang Y, Li J, Xiong J, Pan Y, Ye M, Guo Y, Zhang H, Quhe R, Lu J 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19451
[53] Mahatha S K, Moras P, Bellini V, Sheverdyaeva P M, Struzzi C, Petaccia L, Carbone C 2014 *Phys. Rev. B* **89** 201416
[54] Chen M X, Zhong Z, Weinert M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075409
[55] Qin Z H, Pan J B, Lu S Z, Shao Y, Wang Y L, Du S X, Gao H J, Cao G Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606046
[56] Dávila M E, Le Lay G 2016 *Sci. Rep.* **6** 20714
[57] Cai Y, Chuu C P, Wei C M, Chou M Y 2013 *Phys. Rev. B* **88** 245408
[58] Li X, Wu S, Zhou S, Zhu Z 2014 *Nano. Res. Lett.* **9** 110
[59] Persichetti L, Jardali F, Vach H, Sgarlata A, Berbezier I, De Crescenzi M, Balzarotti A 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 3246
[60] Zhang L, Bampoulis P, Rudenko A N, Yao Q, van Houselt A, Poelsema B, Katsnelson M I, Zandvliet H J W 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 256804
[61] Katsnelson M I, Fasolino A 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 97
[62] Zhang D, Lou W, Miao M, Zhang S C, Chang K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 156402

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

Recent progress of graphene-like germanene*

Qin Zhi-Hui†

(*School of Physics and Electronics, Hunan University, Changsha 410082, China*)

(Received 5 August 2017; revised manuscript received 12 September 2017)

Abstract

With tremendous progress of graphene and with the consideration of the compatibility with semiconductor industry, the construction of analogous two-dimensional crystalline systems-new two-dimensional honeycomb and layered materials composed of elements other than carbon, the group IV (Si, Ge) analogs of graphene and the investigation of their fascinated electronic properties have become the frontier topics of condensed matter physics. Theoretical calculation predicts that unlike the planar structure of graphene, the germanene has stable, two-dimensional, low-buckled, honeycomb structure similar to that of silicene, but has much higher spin-orbit band gap than silicene, which is certainly of crucial importance in future electronics. The influences of atomic structures and the buckling of the low-buckled geometry on local electronic structure of the fabricated germanene are also reviewed from the atomic point of view. As theoretical studies on germanene are rapidly increasing, now the major challenge in this field is the preparation of high-quality germanene. Compared with silicene, the germanene has larger Ge-Ge interatomic distance which can weaken the orbital overlaps, resulting in the big difficulty in constructing germanene. In this work we review the recent progress of experimental epitaxial growth of germanene on surfaces, with emphasis on metal surfaces. The growth of quasi-freestanding germanene and its potential applications in nanoelectronics in the future are also discussed.

Keywords: germanene, graphene, electronic structure, scanning tunneling microscopy

PACS: 68.43.Hn, 73.22.Pr, 73.22.–f, 68.37.Ef **DOI:** 10.7498/aps.66.216802

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CBA01600) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574350).

† Corresponding author. E-mail: zhqin@hnu.edu.cn; zhqin@wipm.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

金属衬底上高质量大面积石墨烯的插层及其机制

郭辉 路红亮 黄立 王雪艳 林晓 王业亮 杜世萱 高鸿钧

Intercalation and its mechanism of high quality large area graphene on metal substrate

Guo Hui Lu Hong-Liang Huang Li Wang Xue-Yan Lin Xiao Wang Ye-Liang Du Shi-Xuan Gao Hong-Jun

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 216803 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.216803
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216803
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

单层单晶石墨烯与柔性基底界面性能的实验研究
Experimental study on interfacial mechanical behavior of single-layer monocrystalline graphene on a stretchable substrate
物理学报.2017, 66(16): 166801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166801

悬浮二维晶体材料反射光谱和光致发光光谱的周期性振荡现象
Periodic oscillation in the reflection and photoluminescence spectra of suspended two-dimensional crystal flakes
物理学报.2016, 65(13): 136801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136801

金属纳米薄膜在石墨基底表面的动力学演化
Dynamical evolution study of metal nanofilms on graphite substrates
物理学报.2016, 65(3): 036804 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036804

石墨烯等离激元的光学性质及其应用前景
Optical properties of graphene plasmons and their potential applications
物理学报.2015, 64(10): 106801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.106801

硅晶体表面石墨烯褶皱形貌的分子动力学模拟研究
Molecular dynamics study of ripples in graphene monolayer on silicon surface
物理学报.2015, 64(1): 016804 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016804

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

金属衬底上高质量大面积石墨烯的插层及其机制*

郭辉 路红亮 黄立 王雪艳 林晓 王业亮 杜世萱† 高鸿钧‡

(中国科学院物理研究所, 中国科学院大学, 北京 100190)

(2017 年 7 月 14 日收到; 2017 年 8 月 31 日收到修改稿)

石墨烯作为一种新型二维材料, 因其优异的性质, 在科学和应用领域具有非常重要的意义. 而其超高的载流子迁移率、室温量子霍尔效应等, 使其在信息器件领域备受关注. 如何获得高质量并且与当代硅基工艺兼容的石墨烯功能器件, 是未来将石墨烯应用于电子学领域的关键. 近年来, 研究人员发展了一种在外延石墨烯和金属衬底之间实现硅插层的技术, 将金属表面外延石墨烯高质量、大面积的特点与当代硅基工艺结合起来, 实现了无需转移且无损地将高质量石墨烯置于半导体之上. 通过系统的实验研究并结合理论计算, 揭示了插层过程包含四个主要阶段: 诱导产生缺陷、异质原子插层、石墨烯自我修复和异质原子扩散成膜, 并证实了这一插层机制的普适性. 拉曼和角分辨光电子能谱实验结果表明, 插层后的石墨烯恢复了本征特性, 接近自由状态. 此外, 还实现了多种单质元素的插层. 不同种类的原子形成不同的插层结构, 从而构成了多种石墨烯/插层异质结. 这为调控石墨烯的性质提供了实验基础, 也展现了该插层技术的普适性.

关键词: 石墨烯, 硅, 插层技术, 扫描隧道显微镜

PACS: 68.65.Pq, 85.30.–z, 68.37.Ef **DOI:** 10.7498/aps.66.216803

1 引 言

石墨烯 (graphene, Gr) 是一种由 sp^2 杂化的碳原子构成的六角蜂窝状二维原子晶体 [1]. 这种独特的晶格结构导致石墨烯中出现很多新奇的物理现象, 如室温下量子霍尔效应 [2]、Berry 相位 [3]、Klein 隧穿 [4] 等, 以及优异的性质, 如超高的载流子迁移率 [5,6]、高机械强度、高热导率、高柔性等. 它不仅为凝聚态物理中基本问题的研究提供了全新的平台, 而且在大规模集成电路、柔性电子学等领域具有广阔的应用前景. 因此, 石墨烯也被看作是在后硅时代最具潜力的新型材料之一.

为满足石墨烯在科学和工业领域的需求, 人们一方面需要制备高质量、大面积的石墨烯样品, 另一方面还需要将这些高质量石墨烯无损地置于半导体、绝缘衬底之上以实现功能器件. 已报道的将石墨烯置于半导体或绝缘衬底之上的方法有如下几种: 通过机械剥离 [5]、化学腐蚀 [7,8] 或化学气泡 [9] 等方法将石墨烯转移至半导体或绝缘衬底上, 或通过化学气相沉积在 SiO_2 [10,11] 或其他绝缘衬底 [12–15] 上直接生长石墨烯. 然而这些方法都存在一些不足: 一是人们难以获得大面积的单畴石墨烯, 二是在转移的过程中会污染石墨烯 [16], 不可避免地在石墨烯中产生缺陷, 从而降低其载流子迁移率等 [17]. 另一方面, 通过超高真空分子束外延 (ultrahigh vacuum-molecular beam epitaxy, UHV-MBE) 的方法, 可在一些过渡族金属单晶衬底 (如 Ru(0001) [18–20], Ir(111) [21,22], Ni(111) [23,24]) 表面外延生长出高质量、大面积的单晶石墨烯. 然而这些外延生长的石墨烯和大多数金属基底有较强的

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0202300)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CBA01600)、国家自然科学基金 (批准号: 61390501, 61471337, 51325204, 61622116, 61504149, 11604373)、中国科学院和中国科学院大学青年教师启动基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sxdu@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: hjgao@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

相互作用, 电子轨道间的相互耦合导致石墨烯失去其本征特性[25,26]. 因此, 如何将外延生长的高质量单晶石墨烯无损地置于半导体或绝缘衬底之上一直是研究的热点. 同时如何将高质量的单晶石墨烯与当前的硅基技术相兼容是一个很大的挑战.

近年来, 研究人员发展了一种与当前硅基工艺融合的插层技术, 可以将高质量、大面积的单晶石墨烯原位且无损地置于半导体之上[27−29]. 在UHV-MBE系统中, 结合金属单晶表面外延生长高质量石墨烯的工艺, 原位引入异质原子硅(Si)、铪(Hf), 或其他金属原子, 通过退火将异质原子插层到石墨烯和金属基底的界面处并形成连续薄膜. 该技术不仅可以有效屏蔽石墨烯和基底的相互作用, 使石墨烯恢复本征性质, 而且构造了多种石墨烯/插层异质结构, 为调控石墨烯的性质提供了新的途径. 同时, 基于Si或Hf的成功插层, 有望进一步通过引入氧元素将插层元素氧化以获得SiO_2或HfO_2等高介电层, 实现原位地将石墨烯置于绝缘衬底之上, 为高质量石墨烯功能器件的制备提供新的方法. 本文对金属单晶衬底表面外延石墨烯的Si插层结构及其对石墨烯电子结构的影响、多层Si插层、金属单晶薄膜衬底上的Si插层、金属原子插层、异质原子的插层机制、C原子插层(双层石墨烯)等方面的最新进展进行综述, 并对该领域的未来发展趋势进行展望.

2 外延石墨烯硅插层的结构分析

外延生长石墨烯的硅插层过程如图1(a)—图1(c)所示. 在UHV-MBE系统中, 首先在干净的原子级平整的金属单晶表面外延生长出高质量大面积单畴石墨烯, 然后沉积硅原子到石墨烯表面, 最后通过退火将硅原子插入到石墨烯和金属基底之间, 并在界面处扩散形成连续薄膜[29]. 图1(d)展示了Gr/Ru表面的扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)图像, 可以看到样品

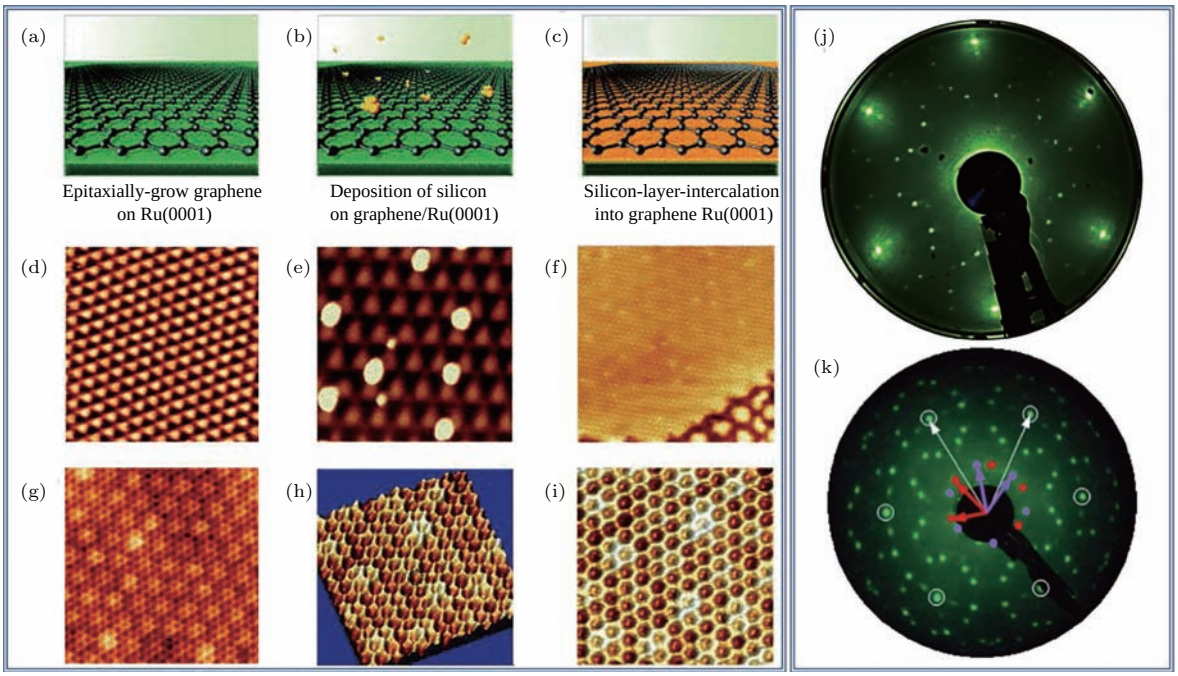


图1 单晶Ru(0001)表面外延石墨烯的硅插层 (a)—(c) 硅插层过程示意图; (d) Ru(0001)表面石墨烯的STM图像(40 nm × 40 nm); (e) 石墨烯表面沉积硅原子后的STM图像(2 nm × 2 nm); (f) 经过退火完成硅插层后的STM图像(25 nm × 25 nm); (g) 插硅后小范围STM图像(6 nm × 6 nm); (h), (i) 插硅后石墨烯的三维STM图像(3 nm × 3 nm)[29]; (j) 插硅后Gr/Ru的LEED图像; (k) Ru(0001)表面硅烯的LEED图像[30]

Fig. 1. Silicon intercalation of epitaxial graphene on Ru(0001): (a)–(c) Schematics of the silicon intercalation process; STM images of (d) graphene on Ru(0001) (40 nm × 40 nm), (e) silicon deposition on the graphene (20 nm × 20 nm) and (f) Si intercalation between graphene and Ru(0001) after annealing (25 nm × 25 nm); (g) zoom-in STM image of Gr/Si/Ru (6 nm × 6 nm); (h) and (i) three-dimensional STM images of the Gr/Si/Ru surface (3 nm × 3 nm)[29]; (j) LEED pattern of Gr/Si/Ru; (k) LEED pattern of silicene/Ru[30].

表面出现周期约为3 nm的莫尔超结构, 来源于石墨烯与Ru(0001)表面的晶格失配. 沉积到石墨烯表面的硅原子会首先形成硅团簇(图1(e)). 经过退火过程, 硅团簇消失且样品表面恢复了原子级平整, 如图1(f). 这说明硅原子成功插入到石墨烯与金属基底之间的界面处且未破坏石墨烯的高质量特性. 通过对比插硅前后石墨烯格子的平整度, 发现插硅之后Ru表面石墨烯的起伏消失且莫尔条纹明显减弱, 见图1(g)—(i). 图1(j)所示的低能电子衍射(low energy electron diffraction, LEED)图像表明, Gr/Ru界面处的单层Si插层形成了相对于Ru基底的$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$超结构. 有趣的是, 在后期的研究中发现Ru(0001)表面的$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$超结构对应着单层硅烯[30], 如图1(k)所示. 这意味着通过插层技术获得了石墨烯/硅烯异质结, 而石墨烯和硅烯的堆垛结构将会带来更多新奇的物理现象[31]. 此外, 硅烯在大气环境下不能稳定存在[32]. 通过上述插层技术, 实现了在硅烯表面覆盖一层石墨烯, 从而为进一步非原位研究硅烯的优异性质提供了新的途径.

与Gr/Ru体系类似, 在Gr/Ir体系中同样实现了硅插层[28]. 在插硅之前, LEED图像(图2(a))表明Ir表面形成了一层相对于基底无转角的石墨烯, 也就是石墨烯的$[11\bar{2}0]$方向和Ir(111)表面的$[1\bar{1}0]$方向平行. 而插硅之后的LEED图像(图2(b))显示莫尔条纹明显减弱, 而且在Ir的衍射点内部出现了新的衍射斑点. STM(见图2(c)和图2(d))的结果与LEED结果一致, 而且更清楚地显示新出现的衍射斑点是由硅插层引起的一种相对于Ir基底的$\sqrt{19}\times\sqrt{19}$莫尔超结构, 其周期约为1.2 nm. 该莫尔超结构有两个镜像对称的取向, 其夹角约为13.2°, 如图2(d)中的A和B区域所示. 图2(e)给出了高清的Gr/Ir区域(右下)和Gr/Si/Ir区域(左上)的畴界(由黑色虚线标示). 可以看到插硅区域的几个特征: 石墨烯的蜂窝状格子、$\sqrt{19}\times\sqrt{19}$-R23.41°超结构以及石墨烯下面的硅层的结构. 相应的快速傅里叶变换(fast Fourier transform, FFT)图像(图2(f))包含了四组衍射点, 每组包含六个点且呈六重对称性. 其中周期为0.44 nm的衍射点代表石墨烯下面的硅结构, 通过对FFT图像做高通处理, 发现石墨烯蜂窝状格子完美地出现在最上层, 而且石墨烯下面的硅层也呈现出蜂窝状格子特征.

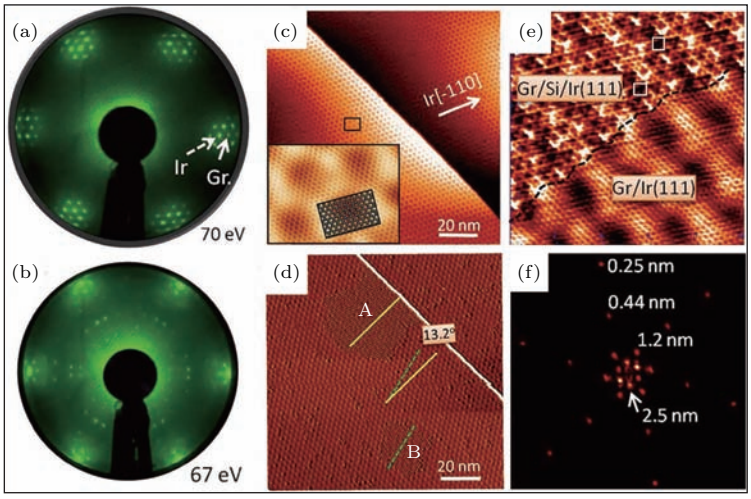


图2 单晶Ir(111)表面外延石墨烯的硅插层 (a) 插硅之前的LEED图像, 虚线和实线箭头分别指出了Ir(111)和石墨烯的衍射点; (b) 插硅之后的LEED图像; (c) 插硅之前的STM图像, 插图是石墨烯的原子分辨图; (d) 插硅之后的STM图像, 在石墨烯和基底之间出现了两个取向的硅岛; (e)—(f) 插硅和未插硅区域畴界处的原子分辨图像及相应的FFT图像[28]

Fig. 2. Silicon intercalation of epitaxial graphene on Ir(111): (a) LEED pattern of Gr/Ir, spots from Ir(111) and graphene adlayer are indicated by the dashed-line and solid-line arrows, respectively; (b) LEED pattern of Gr/Si/Ir, a group of new spots appear within the circle of Ir(111) diffraction spots; (c) STM image of Gr/Ir, inset is a zoomed-in image with atomic resolution; (d) STM image of Gr/Si/Ir, showing two distinct ordered domains (marked as A and B); (e) and (f) close-up STM images and corresponding FFT patterns at the domain boundary of areas with and without silicon intercalation[28].

3 硅插层对石墨烯电子结构的影响

金属表面外延生长的石墨烯与基底之间的相互作用会导致石墨烯失去本征特性. 例如, Ru(0001)表面外延石墨烯的电子轨道与Ru的4d电子轨道有较强的杂化作用, 致使石墨烯失去本征能带结构[33]; 在Gr/Ir体系中, 零转角的石墨烯在费米面附近的π带遭受一定程度的扭曲, 而且未呈现出Dirac点的性质[26]. 为了进一步探究硅插层对石墨烯电子结构的影响, 研究人员对插硅后的石墨烯样品进行了角分辨光电子能谱(angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES)、扫描隧道显微谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)和拉曼光谱(Raman)的研究, 结果给出了插硅后石墨烯与基底之间相互作用的变化情况.

从图3(a)可以看出, 在Gr/Ru体系中, 插硅后的石墨烯的导带(π*)和价带(π)相交于Dirac点($E_{\rm D}$), 并恢复了本征的线性色散关系, 说明硅插层有效地屏蔽了基底对石墨烯电子结构的影响. 所测得的费米速度(Dirac锥在Γ—K方向的斜率)为0.95×10^6 m/s, 这和SiO_2衬底上的石墨烯的费米速度处于同一量级. 而且, Dirac点位于费米面下方0.26 eV处, 说明硅插层后的石墨烯具有电子掺杂的特性, 计算得到掺杂浓度为5.1×10^{12} cm^{-2}. 此外, 分别对Gr/Ir和Gr/Si/Ir样品做了相应的dI/dV谱(图3(b)). 插硅之前, 从dI/dV谱中看到在低于费米能级约0.3 eV处有一个局域极大值, 这与文献[34]中报道的Ir(111)的表面态相关(0.4 eV). 但是在插硅之后, 这一局域态消失, 此结果直接证明了硅插层可以有效地屏蔽石墨烯与基底的相互作用. 而且, 和插硅前相比, 插硅后的dI/dV谱线变得更加对称, 这一对称性表现了石墨烯的本征特征. 插硅前后样品的拉曼光谱(图3(c))显示, Gr/Si/Ir样品中石墨烯恢复了其特征峰, G峰和2D峰, 同样证明了硅插层屏蔽了基底对石墨烯的耦合作用. G峰和2D峰的蓝移可能源于石墨烯受到的应力和硅插层的电荷转移[35–38]. 另外, Gr/Si/Ir样品的拉曼光谱并没有出现缺陷峰D峰, 这意味着插硅后的石墨烯仍然保持其高质量特点. 总之, ARPES, STS和Raman光谱的实验结果表明, 硅插层使金属单晶表面外延生长的石墨烯恢复了本征的电子结构, 更接近自由状态.

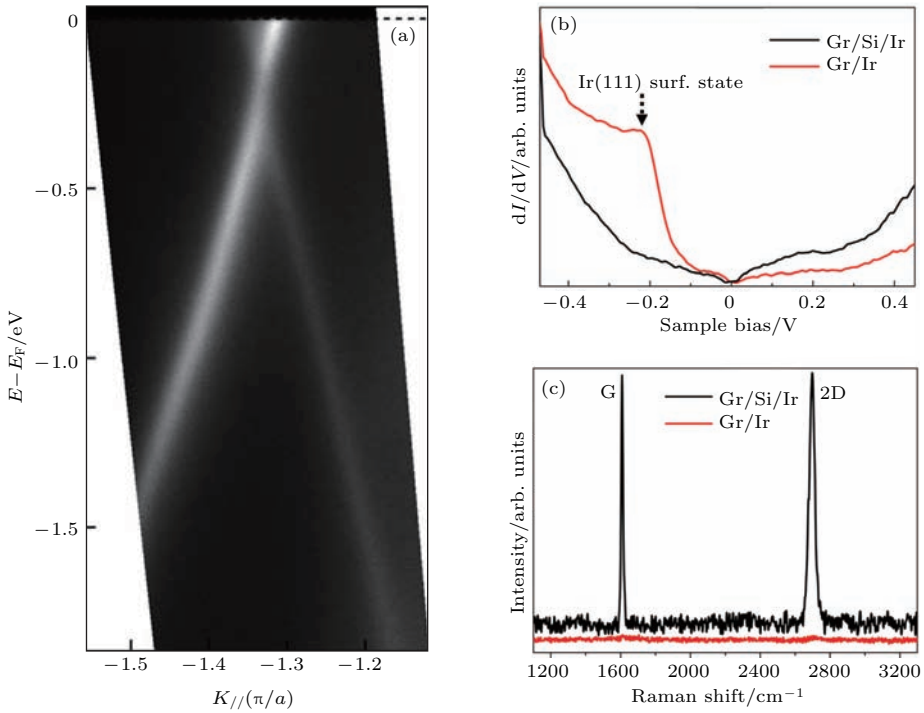


图3 插硅后石墨烯的ARPES, STS和Raman表征 (a) 沿着Γ—K方向, Gr/Si/Ru表面石墨烯的电子结构[29]; (b) Gr/Ir和Gr/Si/Ir样品的dI/dV谱[28]; (c) Gr/Ir和Gr/Si/Ir样品的Raman光谱[28]

Fig. 3. ARPES, STS and Raman characterizations of silicon intercalated graphene: (a) Electronic structure of Gr/Si/Ru along the Γ–K direction[29]; (b) dI/dV spectroscopy measured for both Gr/Ir and Gr/Si/Ir[28]; (c) Raman spectra of Gr/Ir and Gr/Si/Ir[28].

4 多层硅插层及金属单晶薄膜上外延石墨烯的硅插层

利用上述插层技术不仅可以获得单层的硅插层, 而且当增加插层次数, 沉积更多的硅时, 可以获得双层甚至更厚的硅层[29]. 图4 (a) 所示的STM图像给出了双层 (左边) 和单层 (右边) 硅插层区域的边界, 两区域的高度之差大约是3 Å, 接近于单层硅的高度. 从双层硅插层区域的石墨烯高分辨STM图像 (图4 (b) 和图4 (c)) 中可以看出, 石墨烯变得更加平坦, 它和基底间的相互作用变得更弱. 此外, 还可以用金属单晶薄膜代替块材单晶[27]. 利用在YSZ (yttria-stabilized zirconia) 衬底上生长的Ir(111) 单晶薄膜, 通过上述插层技术成功获得了高质量的石墨烯/硅异质结构, 扫描透射电子显微镜和电子能量损失谱表明了硅原子位于石墨烯和Ir单晶薄膜之间 (如图4 (d)). 石墨烯和金属界面的双层Si的插入和在金属薄膜上外延石墨烯的Si插层的成功制备, 为石墨烯器件和硅基器件的集成, 以及进一步降低成本以实现工业上的大规模应用提供了有价值的参考.

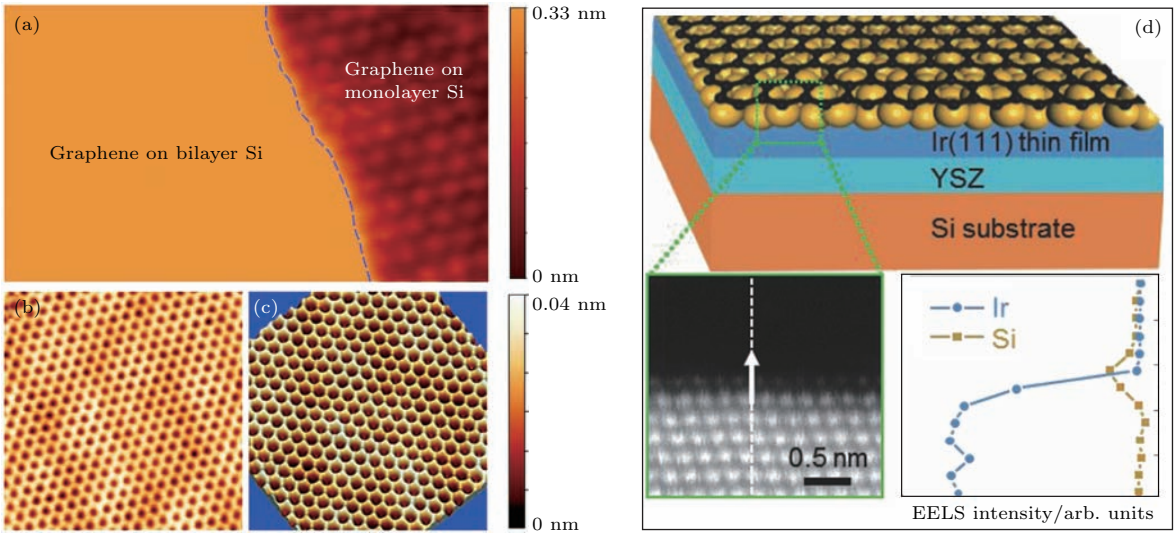


图4 多层硅插层及Ir(111) 单晶薄膜衬底上的硅插层 (a) 单层硅和双层硅插层区域的边界 (12 nm × 7 nm); (b) 和 (c) 是在双层硅插层区域扫描的石墨烯高分辨STM图像 (4.5 nm × 4.5 nm)[29]; (d) Ir(111) 单晶薄膜衬底上外延石墨烯的硅插层[27]

Fig. 4. (a) STM images of thick silicon intercalated graphene, in ML silicon intercalated region, the moiré pattern can be observed (12 nm × 7 nm); (b), (c) high resolution STM images at the bilayer silicon intercalated region, showing clearly each carbon atom of the graphene lattice (4.5 nm × 4.5 nm)[29]; (d) silicon intercalation of epitaxial graphene grown on single-crystalline Ir(111) thin films[27].

5 外延石墨烯的金属原子插层

受硅插层的启发, 研究人员还实现了Ir(111) 表面外延生长石墨烯的铪 (Hf) 插层[39]. HfO_2 在微电子器件领域具有广泛的应用, 其介电常数要远高于SiO_2[40]. 因此, 若能实现Hf插层, 就有可能通过进一步的氧插层使Hf氧化进而获得Gr/HfO_2/Ir异质结构, 为实现石墨烯的功能器件提供新的渠道. 首先通过STM和LEED确认了在单晶Ir(111) 表面外延生长出了高质量大面积的单晶石墨烯, 如图5 (a) 和图5 (b). 然后沉积适量的Hf原子到石墨烯表面, 通过退火过程使吸附在石墨烯表面的Hf原子插层到石墨烯下面, 并形成一个新的超结构 (图5 (c) 和图5 (d)). 此外, 石墨烯的起伏减弱且莫尔条纹变得模糊不清, 可以推断Hf插层的存在削弱了石墨烯和基底Ir的相互作用, 使石墨烯更加趋近于自由态 (与Raman结果一致). 从更细致的STM图像可以得出, 石墨烯位于铪层的上面, 且铪层所对应的超结构的周期为0.54 nm (同LEED结果一致), 是基底Ir(111) 晶格常数的两倍, 即铪插层形成了相对于基底2 × 2的超结构 (图5 (e)—5 (h)). 值得注意的是, 在后来的报道中该超结构被证明是铪烯[41], 这种由d电子金属元素构成的二维蜂窝状结构具有更强的自旋轨道耦合, 通过插层技术获得的石墨烯/铪烯垂直异质结构为研究二维体系中新的量子现象提供了全新的材料体系.

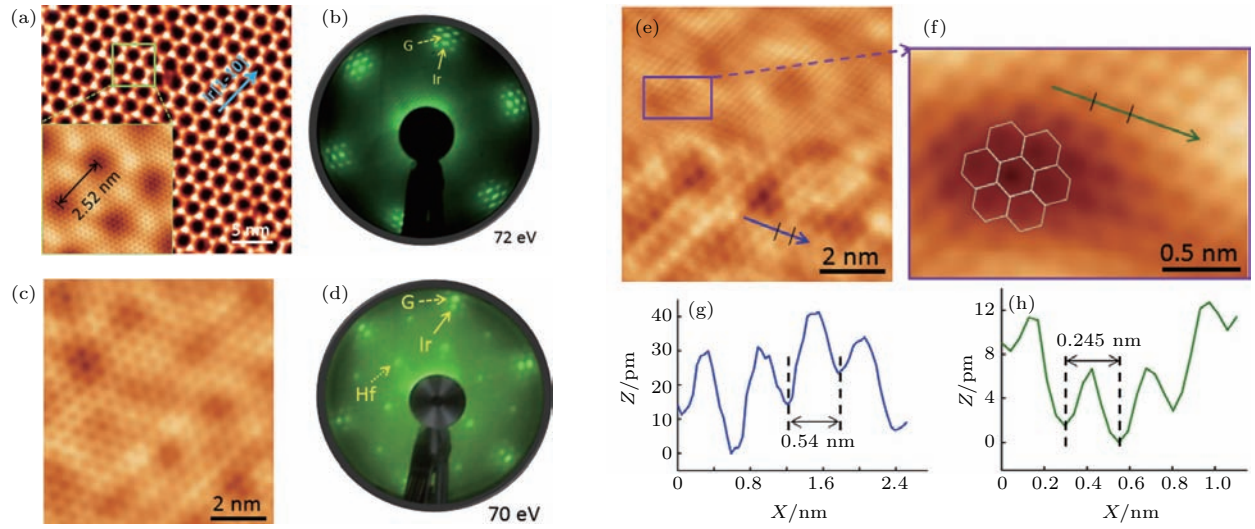


图 5 单晶 Ir(111) 表面外延生长石墨烯的 Hf 插层 (a), (b) Hf 原子插层前的 STM 和 LEED 图像; (c), (d) Hf 原子插层后的 STM 和 LEED 图像; (e)—(h) Hf 插层表面的石墨烯的原子分辨图像 [39]

Fig. 5. Hafnium intercalation of epitaxial graphene on Ir(111): (a), (b) STM image and LEED pattern of graphene before Hf intercalation; (c), (d) STM image and LEED pattern of graphene after Hf intercalation; (e)–(h) atomic resolution STM image of graphene on intercalated Hf layer [39].

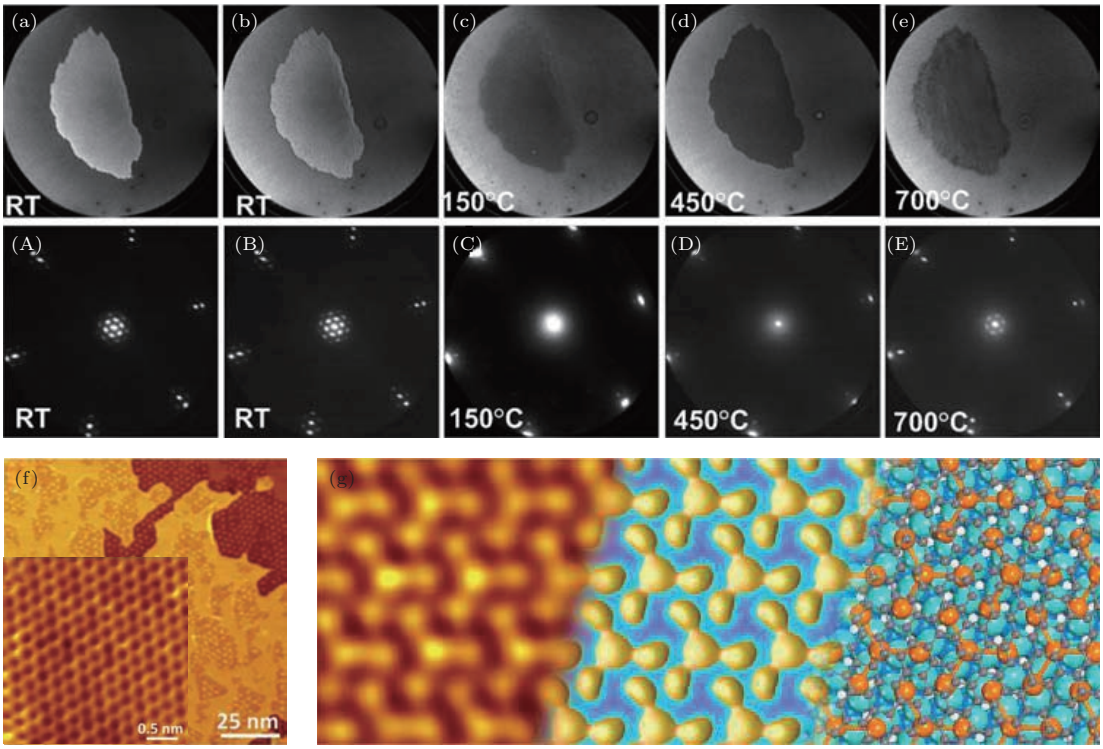


图 6 单晶 Ru(0001) 表面外延石墨烯的 Pb 插层 (a) Gr/Ru, (b) 沉积 Pb 之后未退火, (c)—(e) 在标定温度下退火后的 LEEM 图像; (A)—(E) 是 (a)—(e) 相应的 LEED 图像 [44]; (f) 插 Pb 后的 STM 图像; (g) 界面处 Pb 插层的结构及理论模型 [45]

Fig. 6. Pb intercalation of epitaxial graphene on Ru(0001): (a) LEEM image of Gr/Ru; (b) LEEM image after Pb deposition before anneal; (c)–(e) LEEM images of sample annealed at the marked temperatures; (A)–(E) are the corresponding LEED patterns of (a)–(e) [44]; (f) STM image of graphene after Pb intercalation; (g) structure and corresponding theoretical model of intercalated Pb layer at the interface [45].

石墨烯本身不具有超导特性 [42], 但石墨烯和超导材料接触后, 超导库伯对和相对论 Dirac 费米子的相互作用会引起很多新的量子现象, 比如双极性超导电流及镜面安德烈 (Andreev) 反射 [4,43]. 通过插层过程可以将超导元素插入到石墨烯和衬底之间, 从而形成石墨烯超导异质结. Jin 等 [44] 首先

在低能电子显微镜 (low energy electron microscopy, LEEM) 下观察了整个Pb插层过程的演化 (图6 (a)—(e)). 从相应的LEED图像 (图6 (A)—(E)) 看出石墨烯和基底之间的莫尔条纹逐渐消失, 表明Pb插层抵消了基底对石墨烯的耦合作用. 此外, 研究人员利用低温STM研究了插Pb之后石墨烯表面的形貌和结构 (图6 (f)) [45]. 和插Pb之前相比, 样品表面变得非常平整, 更容易获得高清的石墨烯原子分辨图像, 如图6 (f) 插图所示. 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算结果表明在界面处的单层Pb层形成了相对于Ru(0001)基底的$\sqrt{7}\times\sqrt{7}$-$R19°$的超结构 (见图6 (g)). 实验还表明插Pb后的石墨烯和Ru表面直接外延的石墨烯相比, 具有更低的氧刻蚀活性. 通过插层方法构建石墨烯和超导材料的异质结构将为研发全新的石墨烯功能器件提供新的思路 [42].

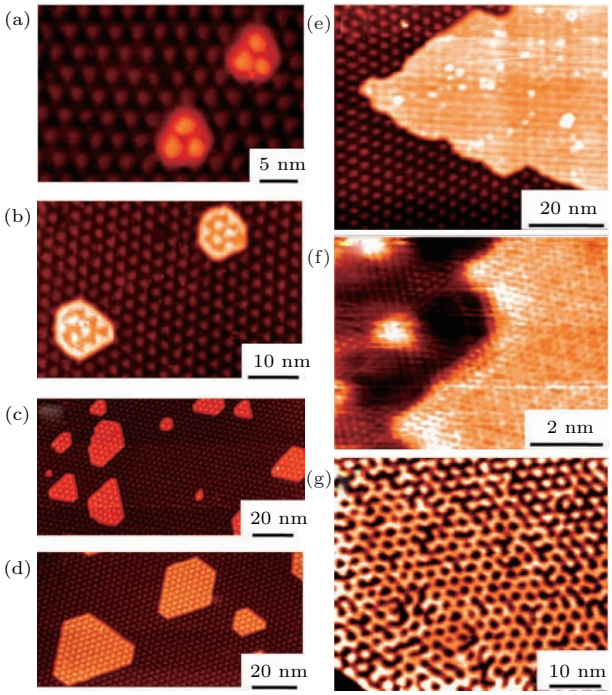


图7 单晶Ru(0001)表面外延生长石墨烯的各种金属原子插层 (a)—(g) 分别对应Pt, Pd, Co, Ni, Au, In和Ce的插层 [47]

Fig. 7. STM topographic images: Pt (a), Pd (b), Co (c), Ni (d), Au (e), In (f), and Ce (g) intercalation structures at the interface of Gr/Ru [47].

性质各异的金属原子在插层之后会形成不同的结构, 进而可以达到调控石墨烯性质的目的. Schumacher等 [46] 研究了稀土磁性原子Eu的插层, 发现在不同覆盖度下, Eu原子在界面处会形成相对石墨烯的2×2和$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-$R30°$两种结构, 而且这两种结构分别表现出顺磁和铁磁耦合两种截然不同的性质. 文献 [47] 还报道了Pt, Pd, Co, Ni, Au, In和Ce等金属原子的插层, 如图7 (a)—(g) 所示. 这些插层原子包含贵金属、磁性金属、IIIA主族金属和稀土金属, 它们在原子半径、外壳层电子结构、电负性、熔点等性质上差别很大. 这显示了外延生长石墨烯的金属原子插层是一种普适性行为. 不同原子构建的插层结构, 形成不同的石墨烯/插层元素异质结, 为调控石墨烯的性质提供了更加丰富的实验手段.

6 异质原子的插层机制

异质原子可以插层到石墨烯和金属基底的界面处, 有效削弱了石墨烯和基底之间的耦合, 使外延石墨烯更接近自由状态, 同时在一定程度上对石墨烯的能带结构进行了调控. 而关于异质原子插层机制的问题, 一直以来也是人们研究的热点. 已报道的插层机制有: 通过石墨烯边缘进行插层 [44,48,49]、通过石墨烯本身存在缺陷进行插层 [50] 以及异质原子与碳原子交换的机制 [51] 等. 但是这些机制并不能解释这里的插层过程, 因为Ru或Ir表面外延生长的石墨烯质量很高, 缺陷非常少, 这就意味着异质原子可以直接穿过单层石墨烯而并不经过边界等缺陷.

研究人员以Si在Gr/Ru界面的插层为模型体系, 通过系统的STM研究并结合DFT计算, 提出了一种全新的、普适性的插层机理 [52]. 图8 (a) 给出了硅原子在Gr/Ru体系中插层机理的示意图. 当Si原子沉积到Gr/Ru表面后, 由于Si原子与Ru基底的协同作用, 在一定温度下石墨烯表面可以产生随机的空位缺陷. 这些缺陷的产生极大地降低了Si原子的插层势垒, 会促进Si原子向界面扩散. Si原子向界面扩散的过程也是缺陷与基底协同作用的结果, 而Si原子位于Gr/Ru界面相对位于石墨烯表面而言是一个更加稳定的结构. 在界面的Si原子可以在插层温度下扩散形成不同的插层结构, 与此同时Ru体内的碳原子在这一温度下可以偏析到晶体表面修复产生的空位缺陷. 这样不断地产生缺陷、Si原子插层、Si原子在界面扩散以及缺陷修复的过程构成了完整的Si原子插层过程. 需要着重强调的是缺陷的产生、Si原子的插层以及缺陷修复的过程在插层过程中是同时发生的, 即缺陷在不

断地产生与修复, 与此同时 Si 原子也在不断地通过缺陷到达 Gr/Ru 界面完成插层.

为验证这一机制, 首先在 Gr/Ru 表面沉积了 0.05 个单原子层 (ML) 的 Si 原子. Si 原子会形成团簇并优先吸附在 fcc 位置. 在 400 °C 退火 10 min 之后, 样品表面的 STM 图像 (图 8 (b)) 显示了约几个纳米大小的、由 Si 原子团簇引起的白色突起. 此外, 样品表面还出现了很多尺寸约 0.2 nm 的小的白色突起, 如蓝色箭头所指. 高分辨 STM 图像 (图 8 (c)) 表明这些小的白色亮点是由石墨烯的空位缺陷造成的; 但是当提高退火温度或延长退火时间, 硅原子会迁移聚集并与石墨烯缺陷结合起来形成不同高度的凸起 (见图 8 (d)). 通过对比实验, 在同样条件下加热未沉积硅原子的 Gr/Ru 样品, 发现并没有石墨烯的缺陷产生. 因此可以推断石墨烯表面碳原子空位缺陷的形成与硅原子的引入密切相关.

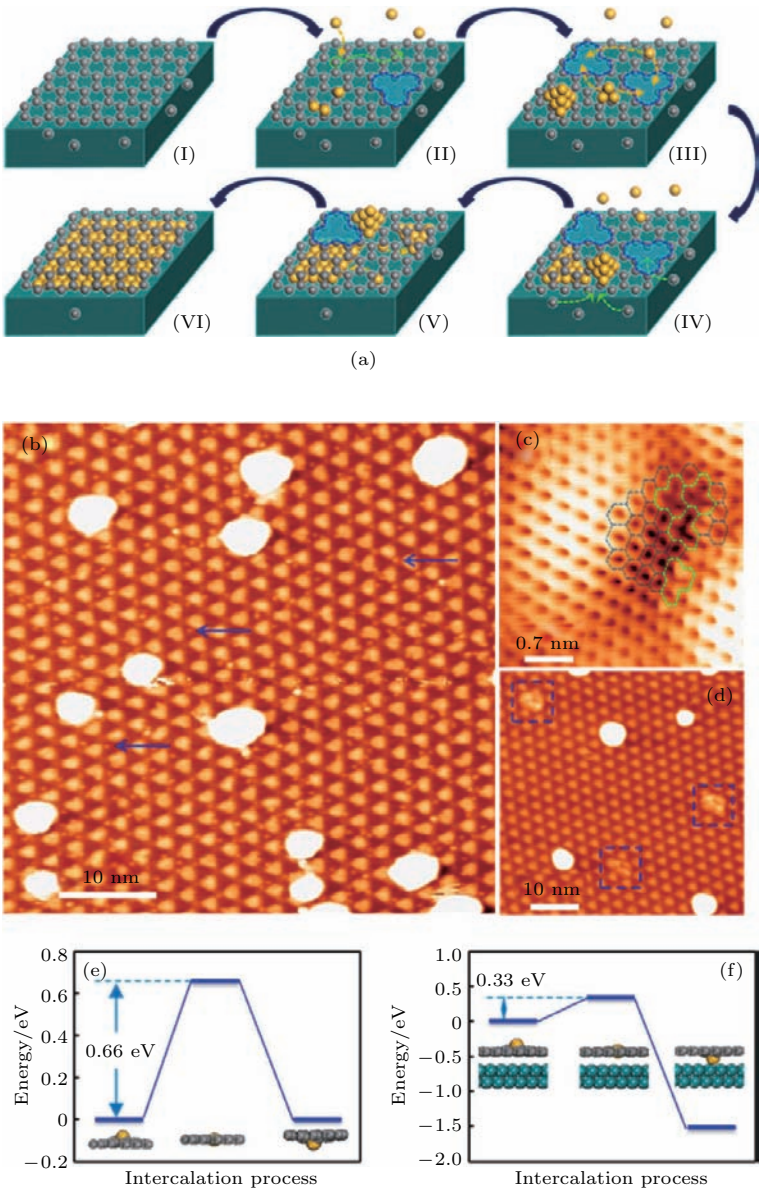


图 8 (a) 硅在 Gr/Ru 体系插层机制的示意图; (b) 基底在室温时沉积 0.05 ML 硅到 Gr/Ru 表面, 并经 400 °C 退火 10 min 后的 STM 图像; (c) 石墨烯碳空位缺陷处的原子分辨图像; (d) 450 °C 退火 30 min 后的 STM 图像; (e) 无 Ru 基底时, 硅插层的势垒; (f) 有 Ru 基底协同作用时, 硅插层的势垒 [52]

Fig. 8. (a) Schematic diagram of silicon intercalation mechanism; (b) STM image of Gr/Ru with deposition of 0.05 ML Si at room temperature, followed by thermal annealing at 400 °C for 10 min; (c) atomic resolution image revealing a carbon vacancy; (d) STM image of the sample in (b) after another thermal annealing at 450 °C for 30 min; (e) and (f) calculated energy barrier of Si intercalation without and with Ru substrate, respectively [52].

依据DFT计算, 自由状态石墨烯产生一个空位缺陷的势垒为8.09 eV, 然而在一个Si原子存在的情况下缺陷形成能降为0.26 eV, 综合考虑基底和Si原子时缺陷形成能为0.23 eV. 可见Ru基底与Si原子的存在均能够降低石墨烯空位缺陷的形成能, 使缺陷形成的过程在较低的温度下就可以实现. 在此基础上, 研究人员又计算了缺陷存在时的插层势垒, 从图8 (e)和图8 (f) 得出, 空位和Ru基底的存在均能极大地降低插层的势垒. 只考虑空位时, 插层势垒为0.66 eV; 而同时考虑了空位和Ru基底的存在之后, 插层势垒仅为0.33 eV, 说明这样的插层过程在上述实验条件下是完全可以实现的.

这一研究发现异质原子和金属基底协同诱导石墨烯产生缺陷, 从而实现插层. 然而, 当异质原子插层后, 石墨烯依然保持着较高的质量, 说明插层后的石墨烯实现了自我修复. 为了验证这一过程, 研究人员利用低能氩离子轰击几个Gr/Ru样品表面, 产生同样初始浓度的缺陷, 然后将这些样品在不同的温度下退火30 min (图9 (a)—9 (c)). 从一系列实验结果中可以看到, 随着温度的升高, 更多的缺陷会被修复(图9 (d)). 实验中还发现在700 °C 进行30 min的退火即可修复几乎所有的缺陷, 从而使石墨烯晶格重新恢复完整. 可能的原因是Ru 晶体内部本身存在的碳原子以及在制备石墨烯过程中溶解到Ru体内的碳原子可以作为碳源, 在退火的过程中偏析到Ru单晶表面, 实现空位缺陷的修复[53].

插层到界面处的异质原子的扩散行为是整个插层过程的一个重要环节, 对于研究插层原子在界面的结构以及未来构建基于插层的二维异质结有重要的意义. Schumacher等[54] 研究了Eu在Gr/Ir界面的行为, 插层后的Eu原子在室温下就可以在界面扩散, 导致插层结构的变化. 然而, 对于不同的插层体系而言, 插层原子在界面的扩散势垒、石墨烯与基底的距离以及石墨烯的起伏大小等因素都会影响插层原子的扩散行为. 例如对于Gr/Ru和Gr/Ir两个体系, 根据表面石墨烯的莫尔周期起伏, 可划分为atop, fcc和hcp区域. 不同区域的石墨烯与基底的距离不同、“空间”大小不同, 因此可以想象在不同区域插层原子将具有不同的扩散行为. 实验研究发现, 插层到界面的Si原子优先扩散和聚集到atop位置下方. 当atop位置全部被占据之后, 更多的扩散到界面的Si原子会依次填充fcc位和hcp位, 分别形成“Y”型和三角形的插层结构; 当atop 位、fcc位和hcp位下方均被Si原子填充后, 界面处则形成了一层Si原子插层(图9 (e)—(h)).

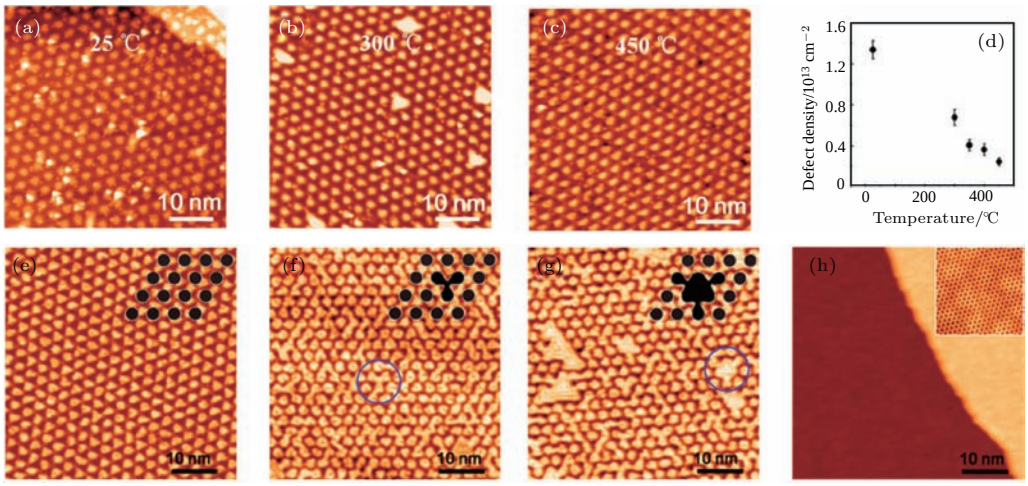


图9 石墨烯缺陷的自我修复和硅原子在界面处的扩散行为 (a)—(c) 同一缺陷浓度的样品分别在25 °C, 300 °C, 450 °C退火30 min后的STM图像; (d) 石墨烯的缺陷浓度和退火温度的依赖关系; (e)—(g) 随着沉积量的增加, 硅原子会依次选择atop, fcc和hcp位置进行插层, 右上角是插层结构示意图; (h) 在界面处形成了完整的单层硅[52]

Fig. 9. Removal of vacancies on Gr/Ru and the evolution of the intercalated Si layer at the interface: STM images of the Gr/Ru samples annealed at (a) 25 °C, (b) 300 °C, and (c) 450 °C for 30 min; (d) relation between defect density on the Gr/Ru surface and annealing temperature; The intercalated Si atoms can sequentially occupy the areas below atop sites (e), fcc sites (f), and hcp sites (g); the inset shows the corresponding structural configuration of the intercalated Si atoms; (h) a full ML Si is formed at the interface[52].

理论计算对多个插层体系中石墨烯的空位缺陷形成能的研究发现, 在以下几种体系中: Pt, Pd, Ni, Si在Gr/Ru上, Pt, Si在Gr/Ir上, 以及Si在Gr/SiC上, 均发现有异质原子和衬底存在时石墨烯的缺陷形成能会明显降低[52]. 同时在实验上也探究了Ni, Pd和Pt原子在Gr/Ru体系中的插层过程, 确实观察到缺陷的产生[52]. 这一系列理论计算和实验结果表明异质原子诱导产生缺陷的插层机制具有普适性.

7 Ru(0001)表面外延生长大面积双层石墨烯

金属表面外延生长的石墨烯可以通过硅等异质原子的插层使其恢复本征特性. 假如以碳原子作为"异质原子", 那获得的便是双层石墨烯. 双层石墨烯是由两层石墨烯按照一定的方式堆垛而成, 不仅继承了石墨烯的优异性质, 同时还具有其独有的物理化学性质. 与单层石墨烯不同的是, 其电子结构受两层石墨烯间耦合作用的调制, 因此可以通过调控双层石墨烯层间的堆垛结构来调制双层石墨烯的电子结构及其性质[55]. 此外可以通过在两层石墨烯之间插入其他原子形成最薄的插层石墨结构[56]. 可以说双层石墨烯具有更为丰富的调控自由度, 因此一直受到广泛关注和研究. 下文介绍在Ru(0001)表面外延生长大面积、高质量双层石墨烯, 并展示表层的石墨烯接近自由状态[57].

与Ru(0001)上单层石墨烯类似, 双层石墨烯也具有非常有序的周期约为3 nm的莫尔结构(图10(a)), 这是由于底层的石墨烯与Ru衬底的晶格不匹配. 这也说明表层的石墨烯像地毯式地铺在底层石墨烯之上. 有趣的是, 在莫尔结构的亮斑(atop区域)的表观高度中, 还有一个周期调制, 周期约为21.5 nm, 如图10(b)所示. 这两种莫尔结构也可以从FFT图像中清晰分辨. 如图10(a)中插图所示, 外围的六个点对应的是周期为3 nm的莫尔结构的倒格子, 而靠近中心的六个点则对应周期为21.5 nm的莫尔结构的倒格子. 这两种结构的晶格方向没有相对转角.

通过分析双层石墨烯的原子分辨STM图像(图11(a)), 可以清晰地看到表层石墨烯的蜂窝状晶格结构(图11(b)). 测量得到表层石墨烯的晶格常数为(2.46±0.02) Å, 与自由状态单层石墨烯的晶格常数相同[58]. 这表明双层石墨烯层间具有很弱的范德瓦耳斯作用, 且在表层石墨烯中不存在应变. 然而在图11(c)显示的区域中, 只能分辨出三角形的晶格结构, 说明在这一区域的双层石墨烯是AB堆垛, 与石墨的情形相似. 根据Ru(0001)表面单层石墨烯的堆垛模型[59,60], 底层石墨烯与Ru(0001)的$[10\bar{1}0]$方向是平行的且其晶格被拉伸约1%[59]. 而在表层石墨烯上则是没有应变的, 所以, 可以推断周期约为21.5 nm的莫尔结构是由上下两层石墨烯的晶格失配引起的. 据此, 图11(d)给出的是约为1/4个超结构单胞(周期约为21.5 nm)的结构模型. 两层石墨烯的$[10\bar{1}0]$方向是平行的, 其中底层石墨烯相对于表层石墨烯有1.2%的拉伸应变.

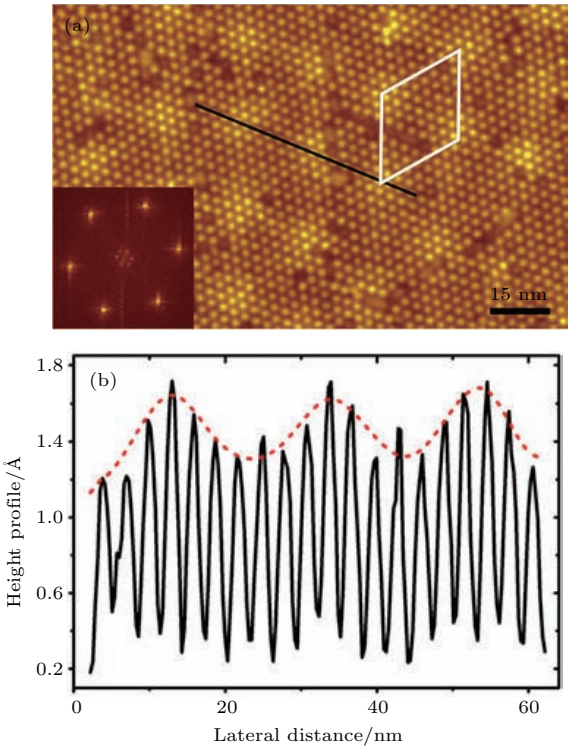


图10 Ru(0001)表面外延双层石墨烯的超结构 (a) 双层石墨烯的STM形貌图展示的两种莫尔结构, 周期分别约为3 nm和21.5 nm, 其中大周期的莫尔结构的原胞由图中白色菱形所示, 插图是形貌图的FFT图像; (b) 沿着(a)中黑色直线的STM高度轮廓线, 红色虚线标识的是周期为3 nm的莫尔结构中atop区域亮斑的周期调制[57]

Fig. 10. Superstructures of epitaxial bilayer graphene on Ru(0001): (a) STM image showing a moiré pattern with a periodicity of 3 nm and an additional moiré pattern with a periodicity of 21.5 nm, the white rhombus indicates the unit cell of this additional moiré pattern, inset shows the FFT pattern; (b) line profile along the black line shown in (a), the red dashed line illustrates the modulations of the apparent heights of atop regions[57].

从这模型中, 可以清晰地看到石墨烯层间堆垛方式从AA堆垛连续转变为AB堆垛. 这种连续变化的堆垛方式与原子分辨的STM图像是严格对应的. 此结果与Peng和Ahuja [61] 理论计算的结果一致.

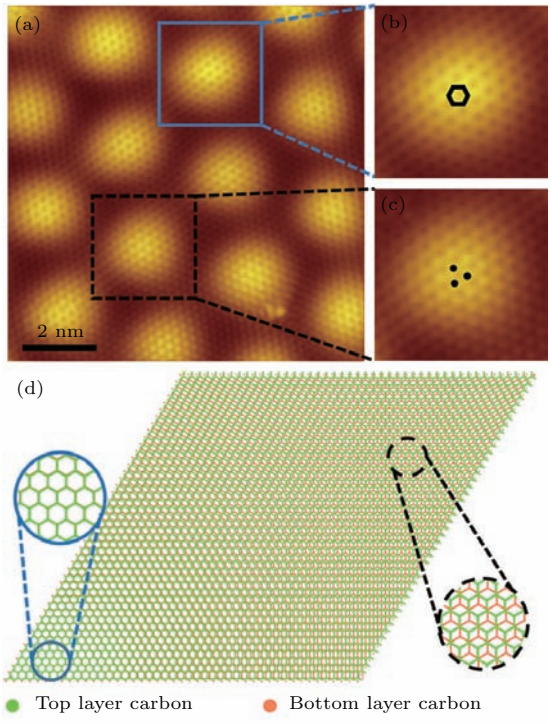


图11 (a) Ru(0001)表面双层石墨烯的高分辨STM图像; (b)和(c)分别是(a)中蓝色和黑色标记位置放大的STM形貌图; (d) Ru(0001)外延双层石墨烯的模型示意图; 绿色为表层的石墨烯, 晶格常数取自由石墨烯的值2.46 Å; 橙色为底层石墨烯, 相对于自由石墨烯有1.2%的拉伸应变, 两层石墨烯之间没有相对转角 [57]

Fig. 11. (a) High-resolution STM image of bilayer graphene on Ru(0001); (b), (c) Close-ups showing the honeycomb and triangular lattices of the regions marked with blue solid and black dashed squares in (a), respectively; (d) structural model of bilayer graphene grown on Ru(0001). The top layer graphene is free-standing, whereas the lattice of the bottom layer is stretched by 1.2% with respect to that of the top layer. The two layers are AA- and AB-stacked in the regions marked with blue solid and black dashed circles, respectively [57].

8 总结与展望

本文回顾了一系列异质元素在石墨烯/金属衬底界面插层的工作. 其中将硅原子插层到外延生长的石墨烯和金属基底之间的界面处, 不仅使外延石墨烯恢复了本征性质, 同时还保持了其大面积高质量的特点. 利用该插层技术, 可以原位且无损地将Ru(0001), Ir(111)等金属单晶表面外延生长的石墨烯无转移地置于半导体之上. 当增加硅原子插层量, 硅在界面处会形成双层甚至可能形成更厚的硅膜. 此外, 不同种类金属原子Hf, Pb, Pt, Pd, Co, Ni, Au, In和Ce的成功插层, 表明该插层技术具有普适性. 插层机制包含四个主要过程: 诱导产生缺陷、异质原子迁移、石墨烯自我修复和异质原子扩散成膜. 考虑到插层元素的多样性, 包含了半导体、贵金属、磁性金属和稀土金属等, 以及不同元素在界面处形成各异的结构, 该插层方法为未来调控石墨烯的性质提供了丰富的实验手段. 这些研究进展也为未来构建石墨烯半导体金属异质结器件, 尤其是构建石墨烯与其他二维原子晶体的范德瓦耳斯异质结, 如石墨烯/硅烯、石墨烯/铪烯等, 开辟了一条新的途径. 此外, 有报道显示氧气等气体分子可以实现插层 [49,62,63], 这预示着将来有望在Si或Hf插层的基础上进一步使其氧化, 形成SiO_2或HfO_2高介电层, 原位地实现石墨烯和金属基底的绝缘. 这对制备高质量石墨烯-绝缘体-金属器件及石墨烯在电子学中的广泛应用具有重要意义.

参考文献

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197

[2] 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

[3] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201

[4] Beenakker C W J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 067007

[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] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109

[7] Li X S, Cai W W, An J H, Kim S, Nah J, Yang D X, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312

[8] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X F, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574

[9] Gao L B, Ren W C, Xu H L, Jin L, Wang Z X, Ma T, Ma L P, Zhang Z Y, Fu Q, Peng L M, Bao X H, Cheng H M 2012 *Nat. Commun.* **3** 699

[10] Yan Z, Peng Z W, Sun Z Z, Yao J, Zhu Y, Liu Z, Ajayan P M, Tour J M 2011 *Acs Nano* **5** 8187

[11] Xu S C, Man B Y, Jiang S Z, Chen C S, Yang C, Liu M, Gao X G, Sun Z C, Zhang C 2013 *Cryst. Eng. Comm.* **15** 1840

[12] Chen J Y, Guo Y L, Wen Y G, Huang L P, Xue Y Z, Geng D C, Wu B, Luo B R, Yu G, Liu Y Q 2013 *Adv. Mater.* **25** 992

[13] Lee J H, Lee E K, Joo W J, Jang Y, Kim B S, Lim J Y, Choi S H, Ahn S J, Ahn J R, Park M H, Yang C W, Choi B L, Hwang S W, Whang D 2014 *Science* **344** 286

[14] Chen Y B, Sun J Y, Gao J F, Du F, Han Q, Nie Y F, Chen Z, Bachmatiuk A, Priydarshi M K, Ma D L, Song X J, Wu X S, Xiong C Y, Rummeli M H, Ding F, Zhang Y F, Liu Z F 2015 *Adv. Mater.* **27** 7839

[15] Tang S J, Wang H M, Wang H S, Sun Q J, Zhang X Y, Cong C X, Xie H, Liu X Y, Zhou X H, Huang F Q, Chen X S, Yu T, Ding F, Xie X M, Jiang M H 2015 *Nat. Commun.* **6** 6499

[16] Suk J W, Lee W H, Lee J, Chou H, Piner R D, Hao Y F, Akinwande D, Ruoff R S 2013 *Nano Lett.* **13** 1462

[17] Pirkle A, Chan J, Venugopal A, Hinojos D, Magnuson C W, McDonnell S, Colombo L, Vogel E M, Ruoff R S, Wallace R M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 122108

[18] Pan Y, Shi D X, Gao H J 2007 *Chin. Phys.* **16** 3151

[19] Pan Y, Zhang H G, Shi D X, Sun J T, Du S X, Liu F, Gao H J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2777

[20] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A 2008 *Nat. Mater.* **7** 406

[21] Meng L, Wu R T, Zhang L Z, Li L F, Du S X, Wang Y L, Gao H J 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 314214

[22] N'Diaye A T, Coraux J, Plasa T N, Busse C, Michely T 2008 *New J. Phys.* **10** 043033

[23] Usachov D, Dobrotvorskii A M, Varykhalov A, Rader O, Gudat W, Shikin A M, Adamchuk V K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085403

[24] Odahara G, Otani S, Oshima C, Suzuki M, Yasue T, Koshikawa T 2011 *Surf. Sci.* **605** 1095

[25] Preobrajenski A B, Ng M L, Vinogradov A S, Martensson N 2008 *Phys. Rev. B* **78** 073401

[26] Starodub E, Bostwick A, Moreschini L, Nie S, El Gabaly F, McCarty K F, Rotenberg E 2011 *Phys. Rev. B* **83** 125428

[27] Que Y D, Zhang Y, Wang Y L, Huang L, Xu W Y, Tao J, Wu L J, Zhu Y M, Kim K, Weinl M, Schreck M, Shen C M, Du S X, Liu Y Q, Gao H J 2015 *Adv. Mater. Interfaces* **2** 1400543

[28] Meng L, Wu R T, Zhou H T, Li G, Zhang Y, Li L F, Wang Y L, Gao H J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 083101

[29] Mao J H, Huang L, Pan Y, Gao M, He J F, Zhou H T, Guo H M, Tian Y, Zou Q, Zhang L Z, Zhang H G, Wang Y L, Du S X, Zhou X J, Neto A H C, Gao H J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 093101

[30] Huang L, Zhang Y F, Zhang Y Y, Xu W Y, Que Y D, Li E, Pan J B, Wang Y L, Liu Y Q, Du S X, Pantelides S T, Gao H J 2017 *Nano Lett.* **17** 1161

[31] Cai Y, Chuu C P, Wei C M, Chou M Y 2013 *Phys. Rev. B* **88** 245408

[32] Cinquanta E, Scalise E, Chiappe D, Grazianetti C, van den Broek B, Houssa M, Fanciulli M, Molle A 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 16719

[33] Sutter P, Hybertsen M S, Sadowski J T, Sutter E 2009 *Nano Lett.* **9** 2654

[34] Vanderveen J F, Himpsel F J, Eastman D E 1980 *Phys. Rev. B* **22** 4226

[35] Casiraghi C, Pisana S, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 233108

[36] Ferralis N, Maboudian R, Carraro C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 156801

[37] Das A, Pisana S, Chakraborty B, Piscanec S, Saha S K, Waghmare U V, Novoselov K S, Krishnamurthy H R, Geim A K, Ferrari A C, Sood A K 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 210

[38] Mohiuddin T M G, Lombardo A, Nair R R, Bonetti A, Savini G, Jalil R, Bonini N, Basko D M, Galiotis C, Marzari N, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C 2009 *Phys. Rev. B* **79** 205433

[39] Li L, Wang Y, Meng L, Wu R, Gao H J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 093106

[40] Robertson J 2006 *Rep. Prog. Phys.* **69** 327

[41] Li L F, Wang Y L, Xie S Y, Li X B, Wang Y Q, Wu R T, Sun H B, Zhang S B, Gao H J 2013 *Nano Lett.* **13** 4671

[42] Beenakker C W J 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1337

[43] Heersche H B, Jarillo-Herrero P, Oostinga J B, Vandersypen L M K, Morpurgo A F 2007 *Nature* **446** 56

[44] Jin L, Fu Q, Mu R T, Tan D L, Bao X H 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 16655

[45] Fei X M, Zhang L Z, Xiao W D, Chen H, Que Y D, Liu L W, Yang K, Du S X, Gao H J 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 9839

[46] Schumacher S, Huttmann F, Petrović M, Witt C, Förster D F, Vo-van C, Coraux J, Martínez-Galera A J, Sessi V, Vergara I, Rückamp R, Grüninger M, Schleheck N, Meyer zu Heringdorf F, Ohresser P, Kralj M, Wehling T O, Michely T 2014 *Phys. Rev. B* **90** 235437

[47] Huang L, Pan Y, Pan L D, Gao M, Xu W Y, Que Y D, Zhou H T, Wang Y L, Du S X, Gao H J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 163107

[48] Girit C O, Meyer J C, Erni R, Rossell M D, Kisielowski C, Yang L, Park C H, Crommie M F, Cohen M L, Louie S G, Zettl A 2009 *Science* **323** 1705

[49] Sutter P, Sadowski J T, Sutter E A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8175

[50] Xia C, Watcharinyanon S, Zakharov A A, Yakimova R, Hultman L, Johansson L I, Virojanadara C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 045418

[51] Cui Y, Gao J F, Jin L, Zhao J J, Tan D L, Fu Q, Bao X H 2012 *Nano Res.* **5** 352

[52] Li G, Zhou H T, Pan L D, Zhang Y, Huang L, Xu W Y, Du S X, Ouyang M, Ferrari A C, Gao H J 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7099

[53] Cui Y, Fu Q, Bao X H 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 5053

[54] Schumacher S, Forster D F, Rosner M, Wehling T O, Michely T 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 086111

[55] dos Santos J M B L, Peres N M R, Castro A H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256802

[56] Kim N, Kim K S, Jung N, Brus L, Kim P 2011 *Nano Lett.* **11** 860

[57] Que Y D, Xiao W D, Fei X M, Chen H, Huang L, Du S X, Gao H J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 093110

[58] Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, Rossell M D, Crommie M F, Zettl A 2008 *Nano Lett.* **8** 3582

[59] Wang B, Bocquet M L, Marchini S, Gunther S, Wintterlin J 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 3530

[60] Martoccia D, Willmott P R, Brugger T, Bjorck M, Gunther S, Schleputz C M, Cervellino A, Pauli S A, Patterson B D, Marchini S, Wintterlin J, Moritz W, Greber T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 126102

[61] Peng X Y, Ahuja R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 045425

[62] Zhang H, Fu Q, Cui Y, Tan D L, Bao X H 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 8296

[63] Du Y, Zhuang J, Wang J, Li Z, Liu H, Zhao J, Xu X, Feng H, Chen L, Wu K, Wang X, Dou S X 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600067

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

Intercalation and its mechanism of high quality large area graphene on metal substrate*

Guo Hui Lu Hong-Liang Huang Li Wang Xue-Yan Lin Xiao Wang Ye-Liang
Du Shi-Xuan† Gao Hong-Jun‡

(*Institute of Physics and University of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 14 July 2017; revised manuscript received 31 August 2017)

Abstract

Graphene, a two-dimensional material with honeycomb lattice, has attracted great attention from the communities of fundamental research and industry, due to novel phenomena such as quantum Hall effect at room temperature, Berry phase, and Klein tunneling, and excellent properties including extremely high carrier mobility, high Young's modulus, high thermal conductivity and high flexibility. Some key issues hinder graphene from being used in electronics, including how to integrate it with Si, since Si based technology is widely used in modern microelectronics, and how to place high-quality large area graphene on semiconducting or insulating substrates. A well-known method of generating large-area and high-quality graphene is to epitaxially grow it on a single crystal metal substrate. However, due to the strong interaction between graphene and metal substrate, the intrinsic electronic structure is greatly changed and the conducting substrate also prevents it from being directly used in electronics. Recently, we have developed a technique, which intercalates silicon between epitaxial graphene and metal substrate such as Ru (0001) and Ir (111). Experimental results from Raman, angle-resolved photoemission spectroscopy, and scanning tunneling spectroscopy confirm that the intercalation layer decouples the interaction between graphene and metal substrate, which results in the recovery of its intrinsic band structure. Furthermore, we can use this technique to intercalate thick Si beyond one layer and intercalate Si between graphene and metal film, which indicates the possibility of integrating both graphene and Si device and vast potential applications in industry by reducing its cost. Besides Si, many other metal elements including Hf, Pb, Pt, Pd, Ni, Co, Au, In, and Ce can also be intercalated between graphene and metal substrate, implying the universality of this technique. Considering the versatility of these elements, we can expect this intercalation technique to have wide applications in tuning graphene properties. We also investigate the intercalation mechanism in detail experimentally and theoretically, and find that the intercalation process is composed of four steps: creation of defects, migration of heteroatoms, self-repairing of graphene, and growth of intercalation layers. The intercalation of versatile elements with different structures by this technique provides a new route to the construction of graphene heterostructures, especially van der Waals heterostructure such as graphene/silicene and graphene/hafnene, and also opens the way for placing graphene on insulating substrate for electronic applications if the intercalation layer can be oxidized by further oxygen intercalation.

Keywords: graphene, silicon, intercalation technique, scanning tunneling microscopy

PACS: 68.65.Pq, 85.30.–z, 68.37.Ef **DOI:** 10.7498/aps.66.216803

* Project supported by the National Key Research and Development Projects of China (Grant No. 2016YFA0202300), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CBA01600), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61390501, 61471337, 51325204, 61622116, 61504149, 11604373), the Chinese Academy of Sciences, and the President Funds of University of Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: sxdu@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hjgao@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

石墨烯纳米结构的制备及带隙调控研究

张慧珍 李金涛 吕文刚 杨海方 唐成春 顾长志 李俊杰

Fabrication of graphene nanostructure and bandgap tuning

Zhang Hui-Zhen Li Jin-Tao Lü Wen-Gang Yang Hai-Fang Tang Cheng-Chun Gu Chang-Zhi Li Jun-Jie

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 217301 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.217301
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217301
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

双势垒抛物势阱磁性隧道结隧穿磁阻及自旋输运性质的研究
Study on tunneling magnetoresistance effects in parabolic well magnetic tunneling junction with double barriers
物理学报.2016, 65(15): 157301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157301

Heusler 合金 $Co_2MnAl(100)$ 表面电子结构、磁性和自旋极化的第一性原理研究
First-principles study of the electronic structure, magnetism, and spin-polarization in Heusler alloy $Co_2MnAl(100)$ surface
物理学报.2015, 64(14): 147301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.147301

磁场中的拓扑绝缘体边缘态性质
Edge mode of InAs/GaSb quantum spin hall insulator in magnetic field
物理学报.2015, 64(9): 097302 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097302

利用同步辐射光电子能谱技术测量 ZnO/PbTe 异质结的能带带阶
Band offsets of ZnO/PbTe heterostructure determined by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy
物理学报.2014, 63(16): 167301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167301

纤锌矿结构 $ZnO/Mg_xZn_{1-x}O$ 量子阱中带间光吸收的尺寸效应和三元混晶效应
Size and ternary mixed crystal effects on interband absorption in wurtzite $ZnO/Mg_xZn_{1-x}O$ quantum wells
物理学报.2014, 63(10): 107301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107301

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

石墨烯纳米结构的制备及带隙调控研究*

张慧珍[1)] 李金涛[2)] 吕文刚[1)] 杨海方[1)†] 唐成春[1)]
顾长志[1)‡] 李俊杰[1)]

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

2) (青岛大学物理学院, 纳米材料和设备协同创新中心, 青岛 266071)

(2017 年 6 月 28 日收到; 2017 年 8 月 14 日收到修改稿)

石墨烯在未来微电子学领域有极大的应用前景, 但是其零带隙的特点阻碍了石墨烯在半导体领域的应用. 研究发现, 打开室温下可用的石墨烯带隙所需要的石墨烯纳米结构尺度在 10 nm 以下, 这一尺度的纳米结构一方面制备比较困难, 另一方面器件可承载的驱动电流较小. 因此, 如何实现亚 10 nm 石墨烯纳米结构的有效加工以及如何在有效调控带隙的基础上增大石墨烯器件可承载的驱动电流, 还需要进一步的研究. 本文首先研究了利用聚甲基丙烯酸甲酯/铬 (PMMA/Cr) 双层结构工艺, 通过刻蚀时间的控制, 利用电子束曝光及刻蚀工艺实现了亚 10 nm 石墨烯纳米结构的可控制备. 同时设计并制备了单排孔石墨烯条带结构, 该结构打开的带隙远大于相同特征宽度石墨烯纳米带所能打开带隙的大小. 该结构在有效打开石墨烯带隙的同时, 增加了石墨烯纳米结构可以承载的驱动电流, 有利于石墨烯在未来微电子领域的应用.

关键词: 石墨烯, 带隙调控, 纳米结构

PACS: 73.20.At, 73.22.Pr **DOI:** 10.7498/aps.66.217301

1 引 言

由于自身优异的电学性质和机械性能, 石墨烯已成为后摩尔时代替代硅的候选材料之一, 但是想要成功替代硅成为未来的微电子材料, 还需进行长期深入的研究. 其中一个重要的阻碍因素便是石墨烯本身没有带隙, 本征石墨烯的导带和价带相交于布里渊区 K (K') 点 [1], 能带难以打开, 不能在半导体领域直接应用. 因此, 如何打开和调控石墨烯的带隙成为研究的一个热点领域.

目前石墨烯带隙的打开方法主要有: 1) 通过吸附或掺杂其他元素, 在导带和价带之间引入能隙 [2−10]; 2) 利用对称性破缺, 通过破坏双层石墨烯的对称性实现带隙的打开 [11−14]; 3) 利用量子限制效应和边缘效应, 通过制作特殊的石墨烯纳米结构来形成带隙 [15−35]; 4) 其他方式, 如衬底调控 [36,37]、应力调控 [38−40] 等. 总体来说, 吸附其他元素的方法可以在不破坏石墨烯原本晶格结构的情况下引入带隙, 但该调控方式所吸附的化学基团不稳定, 易受到温度或真空度的影响而发生解吸附, 导致带隙消失. 掺杂其他元素是一种最直接打开石墨烯带隙的方式, 且通常掺杂石墨烯得到的带隙要大于制备石墨烯纳米结构得到的带隙, 但是掺杂后石墨烯的稳定性与掺杂的基团种类有关, 有可能随着环境的变化而发生解吸附, 同时, 在实际操作中很难精确地控制掺杂的位置及浓度. 对称破缺主要是利用外加电场选择性地控制双层石墨烯层的载流子浓

* 国家自然科学基金 (批准号: 61390503, 91323304, 11674387, 11574385, 11104334, 11504414) 和国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200800, 2016YFA0200400, 2016YFB0100500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hfyang@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: czgu@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

度, 从而调控石墨烯狄拉克点附近的能带结构. 施加外加电场的方法可以避免在石墨烯中引入杂质, 但是因为只有在上下层间存在电势差的情况下才可以引入带隙, 一旦电场消失, 带隙也会马上消失. 因此, 吸附、掺杂及对称破缺的方法对石墨烯带隙调控的精度及稳定性较差, 而利用量子限制效应和边缘效应引入带隙, 主要是通过特殊的图形化石墨烯纳米结构实现石墨烯带隙的调控, 能够稳定地存在, 而且可以通过调节纳米结构的尺寸来调控石墨烯带隙的大小.

目前报道的可以实现石墨烯带隙有效调控的纳米结构主要有三种: 石墨烯纳米带、石墨烯反点阵及石墨烯紧缩结构, 如图1所示. 石墨烯纳米带(图1(a))是最早提出用来调控石墨烯带隙的纳米结构. 研究表明: 石墨烯纳米带宽度越小, 则打开的带隙越大. 同时, 温度越高, 载流子越容易通过热激发跃迁到导带, 因此要打开室温下可用的带隙, 通常需要石墨烯纳米带的宽度达到10 nm以下[21,31]. 这一尺度的纳米结构, 一方面制备比较困难, 另一方面器件可承载的驱动电流较小, 因此限制了石墨烯纳米带在实际器件中的应用. 纳米反点阵结构如图1(b)所示, 这种点阵结构相当于很多纳米带并联, 因此, 除了可以有效打开石墨烯带隙外还可以有效增大器件承载的驱动电流, 实验测得在同样特征宽度下, 由石墨烯反点阵制备的器件所能承载的驱动电流是石墨烯纳米带的50—100倍[31]. 但要实现室温下可用的带隙, 反点阵结构的孔间距也要达到10 nm以下. 石墨烯紧缩结构为一种中间窄、两边宽的结构, 如图1(c)所示. 研究表明, 当紧缩结构最窄处的宽度与石墨烯纳米带或石墨烯反点阵孔间距相同时, 石墨烯紧缩结构所打开的石墨烯带隙及由该结构制备的场效应晶体管的开关比均远远大于由石墨烯纳米带和石墨烯反点阵结构所制作的器件[35]. 但是由于其承载电流的大小仍然是由结构的最窄处决定, 因此, 由石墨烯紧缩结构制备的器件仍存在承载电流较小的问题.

针对目前利用石墨烯纳米结构对石墨烯带隙调控中存在的亚10 nm尺度图形加工可控性差以及具有调控功能的石墨烯纳米结构承载驱动电流较低的问题, 我们开发了聚甲基丙烯酸甲酯/铬(PMMA/Cr)双层工艺, 实现了亚10 nm尺度石墨烯纳米结构的可控制备. 同时, 设计了一种单排孔石墨烯纳米条带结构, 在实现石墨烯带隙有效调控的基础上, 增大了器件可承载的驱动电流.

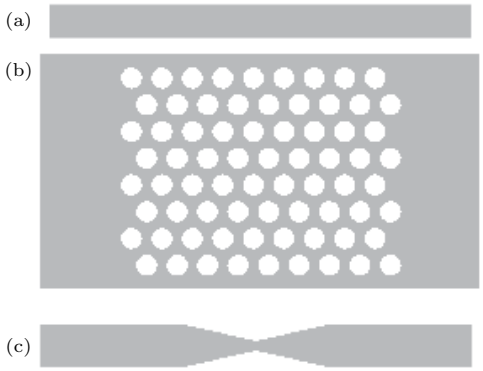


图1 有效调控石墨烯带隙的三种纳米结构示意图 (a) 纳米带; (b) 反点阵结构; (c) 紧缩结构

Fig. 1. Schematic of three nanostructures for graphene bandgap tuning: (a) Nanoribbon; (b) antidot lattice; (c) nanoconstriction.

2 利用PMMA/Cr双层结构可控制备亚10 nm石墨烯纳米结构

要得到室温可用的带隙, 石墨烯纳米结构的特征尺寸一般要小于10 nm, 常用的制备石墨烯纳米结构的方法主要有传统光刻方法、聚苯乙烯小球法以及化学法等. 后两种方法虽然可以实现特征尺度10 nm以下的石墨烯纳米结构, 但很难保证所制备结构的均一性、多样性、位置的灵活性及重复性. 尤其是利用化学方法很难实现阵列结构的制备. 而传统光刻方法可以很好地解决这些问题, 可以在任意位置上实现不同形状及尺度的石墨烯纳米结构的制备. 但由于设备及工艺的限制, 传统光刻方法可以重复且可控制备的纳米结构极限尺度一般在20 nm左右.

本文采用传统的光刻方法, 利用PMMA/Cr双层结构开发了一种亚10 nm尺度石墨烯纳米结构可控制备的新工艺. 该工艺采用铬金属膜作为过渡掩膜, 首先利用电子束曝光和离子束刻蚀技术, 在铬过渡掩膜上实现20 nm以上纳米结构的制备, 然后利用氧等离子体各向同性刻蚀的特点, 对铬膜下的石墨烯进行刻蚀, 通过控制刻蚀时间, 实现亚10 nm石墨烯结构的可控制备.

2.1 方法及原理

图2为以反点阵结构为例, 利用PMMA/Cr双层结构实现亚10 nm石墨烯纳米结构的制备流程

图. 首先, 在石墨烯样品表面采用电子束蒸发的方式蒸镀10 nm厚的铬层, 再在铬层上旋涂约60 nm厚的PMMA电子束抗蚀剂; 接着, 采用电子束曝光技术, 经过曝光、显影、定影, 在PMMA抗蚀剂上实现纳米尺度图形结构; 随后, 利用PMMA抗蚀剂作为掩膜, 采用离子束刻蚀设备将纳米图形转移到铬膜上; 然后, 采用氧等离子体刻蚀铬过渡掩膜下方的石墨烯, 通过控制刻蚀时间实现石墨烯纳米结构的可控制备; 最后, 用铬腐蚀液去除石墨烯表面的铬膜, 得到石墨烯纳米结构.

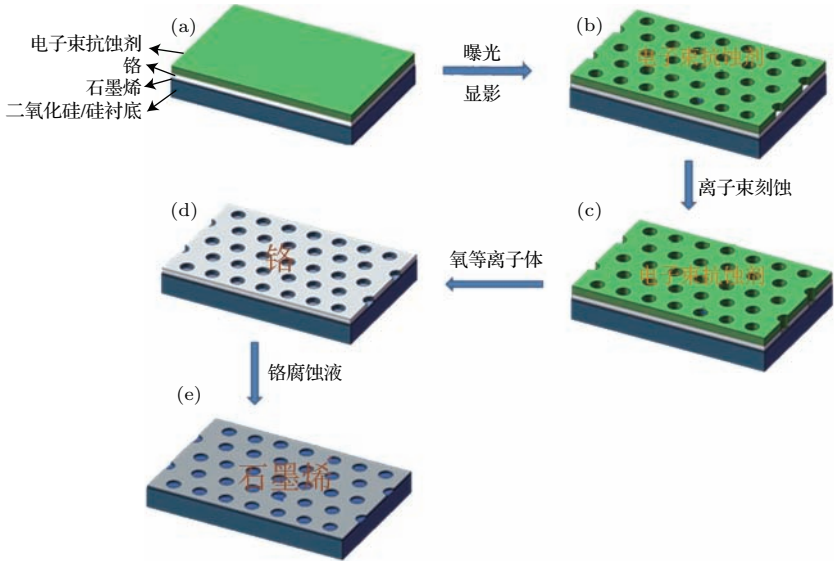


图2 PMMA/Cr双层结构实现亚10 nm石墨烯结构可控制备的流程图

Fig. 2. Fabrication schematic of graphene nanostructure with PMMA/Cr bilayer structure.

该工艺的原理如图3所示: 首先利用电子束曝光及离子束刻蚀在Cr膜上实现20 nm以上的图形结构; 然后, 利用氧等离子体刻蚀的各向同性的特点, 进一步缩小石墨烯纳米结构的尺度. 由于氧等离子体对Cr膜基本无刻蚀作用, 且对Cr膜下石墨烯刻蚀较慢, 从而可以实现亚10 nm石墨烯纳米结构的可控制备.

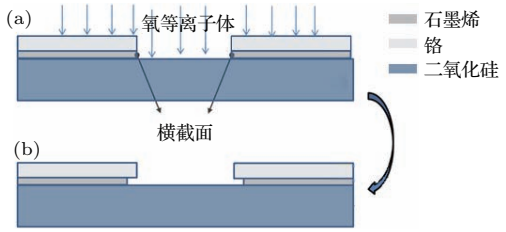


图3 铬作为过渡掩膜缩小石墨烯结构尺寸的原理图

Fig. 3. The mechanism of shrinking the gaps between the nanostructues with Cr tranfered mask.

2.2 实验结果

为了实现亚10 nm石墨烯纳米结构的可控制备, 采用特征宽度为40 nm的铬掩膜结构研究了刻蚀时间与石墨烯纳米结构宽度的关系. 图4给出了石墨烯纳米结构宽度与刻蚀时间的关系曲线, 随着刻蚀时间的增加, 石墨烯纳米结构的宽度逐渐变窄. 同时, 我们可以得到, 开始刻蚀的前65 s, 随着刻蚀时间的增加, 石墨烯纳米结构的宽度呈线性下降; 继续增加刻蚀时间, 石墨烯纳米结构的宽度则变化很小, 这主要是由于铬掩膜与衬底之间的空隙只有单层石墨烯的厚度, 随着靠近边缘石墨烯的刻蚀, 反应气体很难与里面的石墨烯样品产生有效的刻蚀反应. 实验结果表明, 利用该工艺进一步刻蚀铬膜下方的石墨烯, 可减小且可控的石墨烯结构的宽度大约为15 nm.

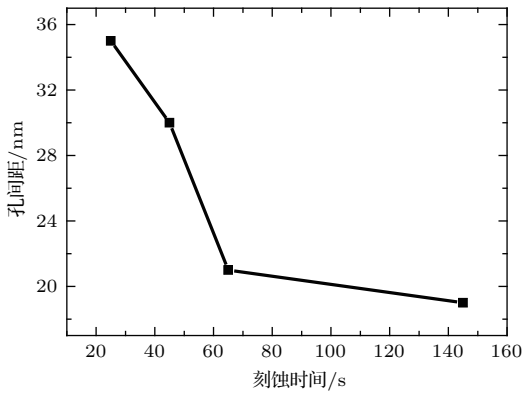


图4 孔间距随刻蚀时间的变化曲线

Fig. 4. The relationship of characteristic width (neck width) and the etching time.

同时, 氧等离子体有效刻蚀铬掩膜下石墨烯的刻蚀速率非常慢, 大约为0.3 nm/s, 如此慢的刻蚀速率, 使我们可以通过控制刻蚀时间来控制石墨烯纳米结构的尺度. 因此, 只要保证由电子束曝光和离子束刻蚀技术得到均匀、可控的20 nm左右的铬纳米结构, 便可以通过PMMA/Cr双层结构工艺得到可重复的亚10 nm石墨烯纳米结构的可控制备. 目前, 利用电子束曝光及离子束刻蚀技术制备特征宽度为20 nm结构的工艺比较成熟. 图5为利用孔间距20 nm的Cr纳米结构作为刻蚀掩膜, 采用我们开发的工艺, 通过控制刻蚀时间得到特征宽度为14 nm和8 nm的石墨烯反点阵结构.

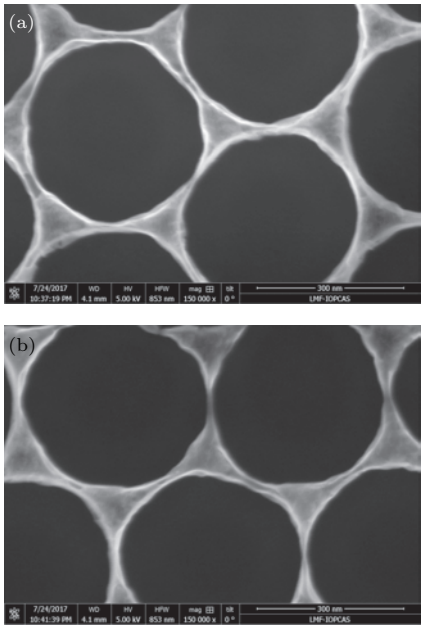


图5 利用孔间距为20 nm的Cr掩膜实现不同孔间距的石墨烯反点阵结构 (a) 孔间距为14 nm的石墨烯反点阵图形; (b) 孔间距为8 nm的石墨烯反点阵图形

Fig. 5. The different neck width graphene antidots fabricated by 20 nm neck width Cr mask: (a) Graphene antidot lattice with neck width of about 14 nm; (b) graphene antidot lattice with neck width of about 8 nm.

3 单排孔条带结构对石墨烯带隙的调控

目前, 能够有效调控石墨烯带隙的纳米结构主要有石墨烯纳米带、石墨烯反点阵结构以及石墨烯纳米紧缩结构. 要打开室温可用的带隙, 石墨烯纳米带的宽度要到10 nm以下[21,31]. 在这么窄的宽度下, 石墨烯纳米带能承载的驱动电流很小, 很难在实际器件中应用. 石墨烯反点阵结构解决了器件承载驱动电流过小的问题, 其可承载的驱动电流为纳米带的50—100倍[31]. 但是利用石墨烯反点阵结构打开的石墨烯带隙与同宽度的石墨烯纳米带相当, 要实现室温可用的带隙, 仍需要孔间距达到10 nm以下. 如前所述, 制备10 nm以下的石墨烯纳米结构工艺比较繁琐, 在加工制备上存在一定的困难. 石墨烯纳米紧缩结构降低了对石墨烯打开室温可用带隙的阈值尺寸要求, 但这种紧缩结构所能承载的驱动电流仍然较小.

本文设计了一种石墨烯单排孔条带结构, 即在石墨烯条带中间刻蚀单排石墨烯纳米孔, 相当于多个石墨烯紧缩结构并联. 测试结果表明该结构可以在较宽的尺度下实现对石墨烯带隙的有效调控, 同时该结构具有较高的承载电流能力.

3.1 单排孔条带结构对石墨烯带隙调控的实验测量

石墨烯费米面附近的能带结构为两个对称的狄拉克锥, 因此, 在利用栅压调节载流子浓度时, 随着费米面位置的上下移动, 石墨烯电阻随栅压的变化关系为一个倒V形. 在电中性点, 即当费米面位于狄拉克点时, 石墨烯电阻最大. 我们在宽度为1 μm的石墨烯条带上刻蚀孔径为100 nm、孔间距90 nm的单排孔结构样品, 图6 (a) 为该结构的扫描电子显微镜 (SEM) 照片; 图6 (b) 为该样品源漏间加10 nA恒定电流, 对背栅电压进行扫描得到的电阻随栅压变化的转移曲线. 电阻最高点 (D 点) 对应电荷中性点, 在 D 点的左端和右端分别为空穴导电区和电子导电区, 插图中的绿色区域代表电子填充位置.

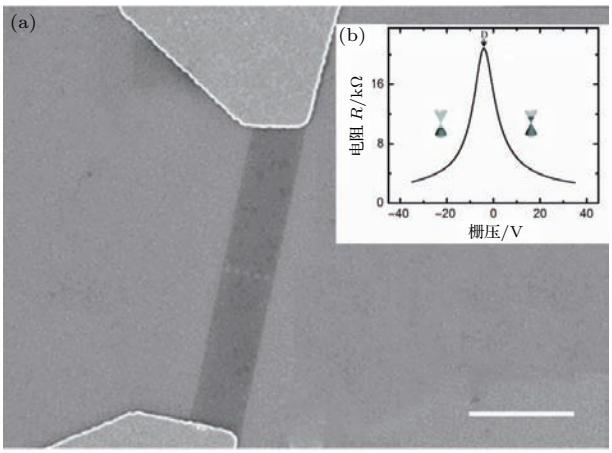


图6 (a) 单排孔石墨烯条带的SEM图, 图中标尺长度为2 μm; (b) 器件的转移曲线

Fig. 6. (a) The SEM image for graphene nanoconstrictions connected in parallel and (b) the transfer curve of the device.

对于具有带隙的石墨烯样品, 在高温区, 电中性点的电流主要是靠热激发使电子从价带跃迁到导带而产生. 因此, 可以依据 Arrhenius 公式, 利用高温区电中性点电阻 ($R_{\rm off}$) 与温度的关系得到样品的带隙 [41], 即测量不同温度下样品的转移曲线, 从而得到样品电中性点电阻 ($R_{\rm off}$) 与温度的关系, 进而推导出测试样品带隙的大小.

计算带隙的具体推导过程如下.

由 Arrhenius 公式,

$$R_{\rm off} = A\exp\left(\frac{E_{\rm g}}{2k_{\rm B}T}\right), \tag{1}$$

式中 A 为比例系数, $E_{\rm g}$ 为带隙. 对 (1) 式两边取对数, 得到

$$\ln R_{\rm off} = \ln A + \frac{E_{\rm g}}{2k_{\rm B}T}. \tag{2}$$

对 (2) 式进行形式变换, 得到

$$\ln R_{\rm off} = \ln A + \frac{E_{\rm g}}{2k_{\rm B}} \times \frac{1}{T}. \tag{3}$$

由 (3) 式可以看出, $E_{\rm g}/(2k_{\rm B})$ 为当纵坐标为 $\ln R_{\rm off}$、横坐标为 $1/T$ 时, 所得曲线的斜率, $2k_{\rm B}$ 为常数. 因此, 只要得到上述曲线的斜率, 便可计算得到带隙的大小. 只有高温区域导电模式为热激发, 因此高温区和低温区存在不同的斜率, 本文选取高温区的斜率来计算样品的带隙.

图 7 为条带宽度 0.5 μm、刻蚀孔径 100 nm、孔间距 50 nm 的单排孔阵列的石墨烯器件在不同温度下的转移曲线 (图 7 (a)), 温度范围为 300—20 K, $\ln R_{\rm off}$ 与 $1/T$ 的关系如图 7 (b) 所示. 对图 7 (b) 的高温区进行线性拟合, 从而算出体系的带隙约为 24.77 meV. 该结果与宽度为 20 nm 的石墨烯纳米带产生的带隙 (约 28 meV) 相当. 因此, 多个紧缩结构并联可以在较宽的特征尺度下实现石墨烯带隙的调控, 同时该结构具有较高的电流承载能力.

单排孔石墨烯条带结构中, 石墨烯带隙的大小与孔间距 (d)、孔径 (D)、石墨烯纳米带宽度 (w) 等因素相关, 如图 8 所示. 首先, 我们固定石墨烯条带宽度 w 为 1 μm、孔周期 ($D+d$) 为 200 nm, 制备出不同孔间距 d 的器件, 即保持并联的石墨烯紧缩结构的数量不变, 只是不断增大孔径, 从而减小孔间距, 测量各器件的带隙, 测试结果如图 9 (a) 所示. 单排孔条带结构的孔间距越小, 石墨烯器件所打开的带隙越大, 其变化趋势与石墨烯纳米带以及石墨烯反点阵结构的趋势相似, 即特征尺寸越小, 能够打开的石墨烯带隙越大.

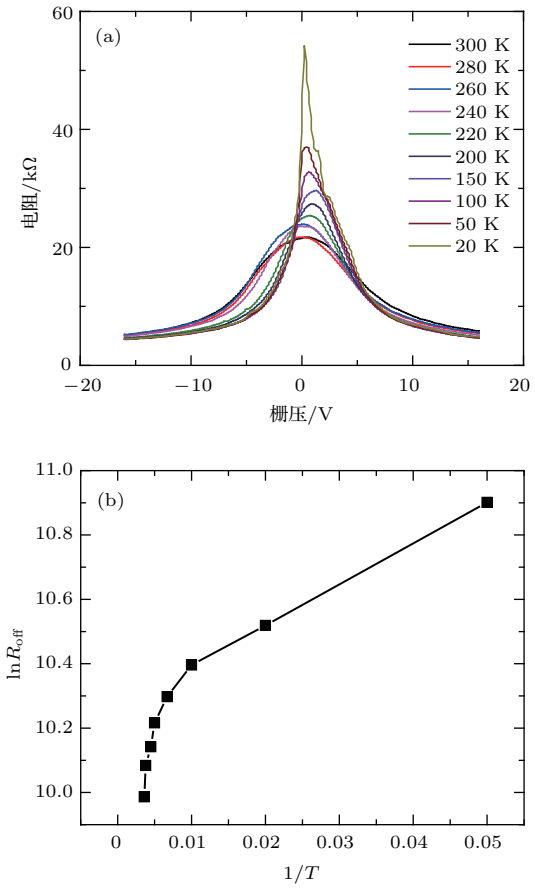


图 7 (a) 石墨烯条带宽度为 0.5 μm、孔径 100 nm、孔间距 50 nm 的石墨烯样品在不同温度下的转移曲线; (b) 由图 (a) 得到的 $R_{\rm off}$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 7. (a) The transfer curves for the device changed with the temperature; (b) the relationship curve of $R_{\rm off}$ and $1/T$.

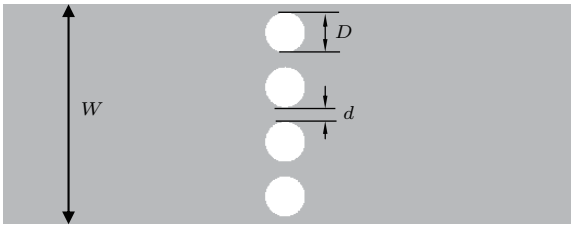


图 8 石墨烯条带宽度 w、孔径 D、孔间距 d 的定义示意图

Fig. 8. The schematic diagram for the definition parameters.

固定孔直径 D 为 150 nm、孔间距 d 为 50 nm, 制备了不同条带宽度 w 的石墨烯器件, 即随着条带宽度的增大, 并联的石墨烯紧缩结构的数量增加, 得到了带隙与并联紧缩结构个数的关系, 如图 9 (b) 所示. 对于固定的孔径和孔间距, 并联的石墨烯紧缩结构数目越多, 则打开的带隙越小. 对于孔间距为 50 nm、孔径为 150 nm 的单排孔石墨烯条带结构, 当并联的紧缩结构数目达到 10 条时, 石墨烯带隙不能被有效打开. 对于该结构, 利用条带数目调

节石墨烯带隙的范围约为30 meV. 虽然随着紧缩结构数目的增加, 打开的石墨烯带隙变小, 但是, 并联的紧缩结构数目增多可以增大体系可承载的驱动电流. 因此, 在实际应用中, 可以综合考虑带隙大小和承载驱动电流的因素, 选择合适的紧缩结构个数.

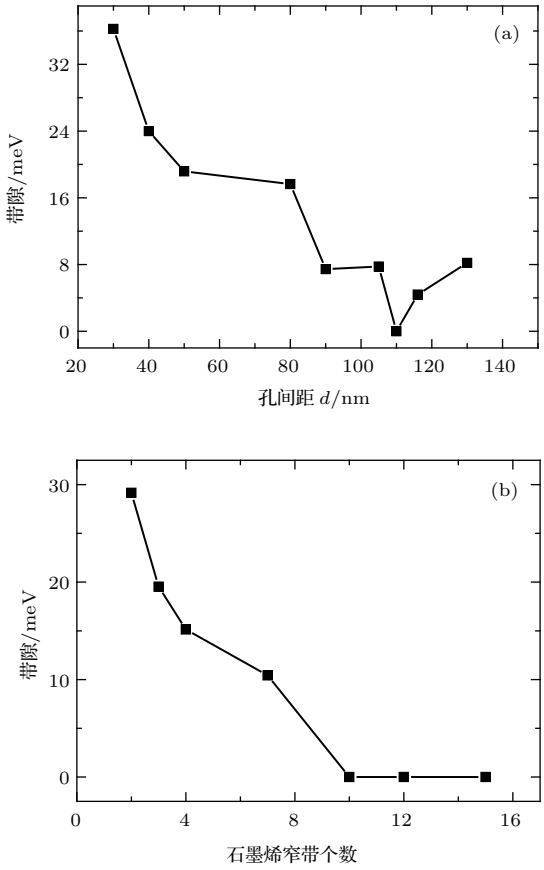


图 9 (a) 保持并联的石墨烯窄带个数、单排孔周期不变, 孔间距与石墨烯带隙大小的关系; (b) 保持孔径 D、孔间距 d 不变, 并联的石墨烯窄带个数与打开的带隙大小的关系

Fig. 9. The bandgap changed with (a) the neck width and (b) the number of nanconstriction.

3.2 单排孔条带结构对石墨烯带隙调控的理论分析

采用紧束缚 (tight bonding) 的方法, 对构成单排孔条带结构的紧缩结构进行了计算, 从而研究该结构对石墨烯带隙的调控机理. 在此, 我们定义紧缩结构宽的地方为宽带, 宽度用 D 表示, 窄的地方为窄带, 宽度用 d 表示, 用 L 代表窄带长度. 图 10 给出了三种结构的球棍模型: 图 10 (a) 为紧缩结构中宽带到窄带没有过渡区的结构; 图 10 (b) 为宽带到窄带有过渡区的结构; 图 10 (c) 为与窄带宽度相同的石墨烯纳米带结构.

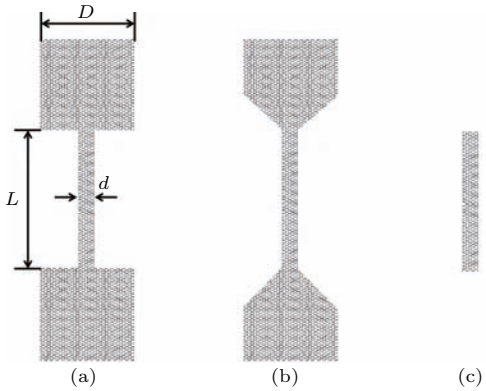


图 10 模拟的三种结构的球滚模型 (a) 无过渡区紧缩结构; (b) 有过渡区紧缩结构; (c) 纳米带

Fig. 10. The ball-and-stick models for different graphene simulation structures: (a) The nanoconstriction structure without transition region; (b) the nanoconstriction structure with transition region; (c) nanoribbon.

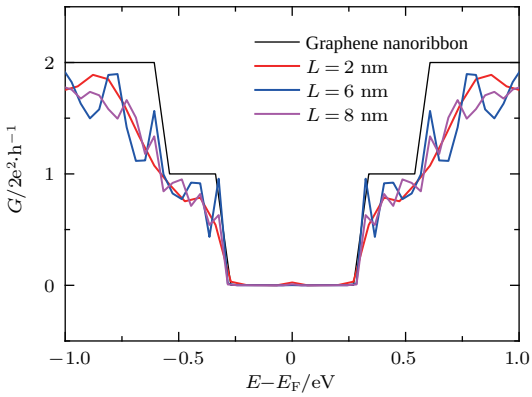


图 11 宽度为 2 nm 的石墨烯纳米带以及 L 分别为 2, 6, 8 nm 的无过渡区石墨烯紧缩结构的电导与能量的关系

Fig. 11. The relationship of conductivity and energy for the graphene nanoribbon and the nanoconstriction structures with the different length.

首先计算宽带到窄带没有过渡区的紧缩结构 (图 10 (a)) 及具有与窄带相同宽度的纳米带 (图 10 (c)) 的情况. 保持 $D = 6$ nm 与 $d = 2$ nm 不变, 计算窄带长度变化 (L 分别为 2, 6, 8 nm) 对石墨烯带隙的影响, 并与 2 nm 宽的石墨烯纳米带带隙进行对比. 能带大小的计算方法如下: 计算费米能级上下不同能级处的电导, 给出电导与能量大小的关系图, 由于位于带隙处的能级体系电导为 0, 从而根据电导的数值得到体系带隙的大小. 计算得到的各结构的电导与能量关系如图 11 所示. 由图 11 可以得到各结构电导为零的范围均相同, 表明对于宽带到窄带之间没有过渡区的石墨烯紧缩结构, 带隙大小与石墨烯纳米带相同, 即没有过渡区的紧缩结构并不能有效地增大石墨烯的带隙. 同

时, 窄带的长度并不影响石墨烯纳米结构带隙的大小.

本文中制备的单排孔石墨烯条带结构由于石墨烯孔的存在, 石墨烯紧缩结构宽带到窄带之间具有过渡区. 因此, 我们进一步研究了过渡区对石墨烯紧缩结构带隙的影响. 从计算量及分析的角度出发, 用梯形区代替圆弧区, 计算所采用结构的球棍模型如图12所示. 紧缩结构宽带部分的宽度D及窄带的宽度d仍然为6 nm和2 nm, 窄带长度L为8 nm, 变量为过渡区的长度. 我们计算过渡区长度分别为0, 2和5 nm这三种结构的电导-能级关系, 并与宽度为2 nm的石墨烯纳米带进行比较, 如图13所示. 对于L = 8 nm, 即没有过渡区的石墨烯紧缩结构, 带隙大小仍与宽度为2 nm的石墨烯纳米带相同; 当过渡区的长度为2 nm, 即L' = 12 nm时, 带隙增大, 但是由于过渡区较短, 带隙增大并不明显; 继续增大过渡区长度到5 nm, 即L' = 18 nm时, 打开的带隙明显增大, 约为0.9 eV, 是2 nm宽的石墨烯纳米带所能打开带隙(0.6 eV)的1.5倍左右.

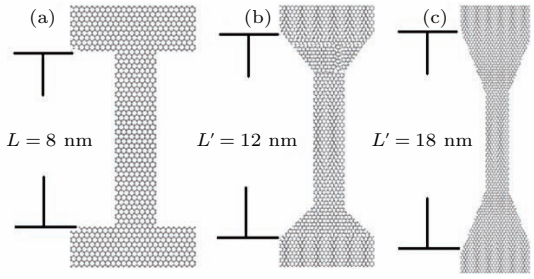


图12 窄带长度为8 nm, 没有过渡区(a)、过渡区长度增长L' = 12 nm (b)、L' = 18 nm (c)的球棍模型

Fig. 12. The ball-and-stick models for the graphene nanoconstriction structures with the different transition region length: (a) L' = 0 nm; (b) L' = 12 nm; (c) L' = 18 nm.

从以上计算结果可以得出石墨烯紧缩结构带隙增大的主要原因是过渡区的存在. 过渡区的存在使石墨烯结构不再保持周期性, 对于电子的运动而言相当于势垒, 电子的运动受到散射, 从而增加了体系的带隙, 过渡区的长度越长, 则电子受到的散射越多, 因此打开的带隙也就越大. 这一计算结果提供了调控石墨烯带隙的一种方法. 实验中除了减小孔间距, 利用量子限制效应增大带隙外, 还可以通过增大孔径、增大过渡区长度来进一步增大带隙. 并联紧缩结构带隙减小的原因主要是由于并联后电子的运动路径增多, 因此导致了带隙的减小.

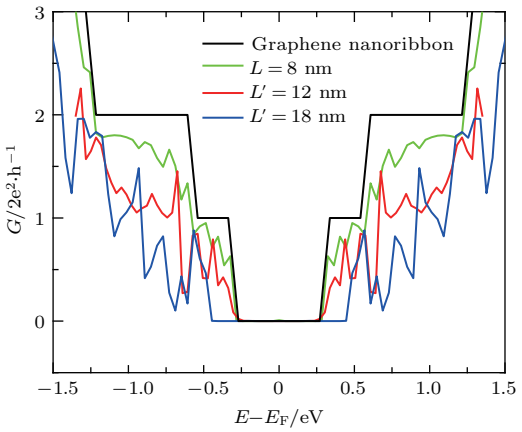


图13 石墨烯纳米带以及过渡区逐渐增大的紧缩结构的电导-能级关系

Fig. 13. The relationship of conductivity and energy for the graphene nanoribbon and the nanoconstriction structures with different transition region length.

4 总 结

本文提出了一种利用PMMA/Cr双层结构可控制备亚10 nm石墨烯结构的方法. 首先采用电子束曝光及离子束刻蚀技术, 在金属铬上制备特征尺度20 nm左右的纳米结构; 然后用铬纳米结构作为掩膜, 利用氧等离子体各向同性刻蚀的特点, 刻蚀铬膜下方的石墨烯, 进一步缩小石墨烯纳米结构的尺寸. 该方法具有尺寸可控, 周期、图形形状灵活的特点, 可实现亚10 nm石墨烯结构的可控制备. 同时, 我们制备了一种由多个石墨烯纳米紧缩结构并联组成的单排孔石墨烯条带结构. 对于紧缩结构, 由于宽带到窄带过渡区的存在, 石墨烯结构不再保持周期性, 电子的运动受到散射, 因此, 石墨烯紧缩结构打开的带隙要大于相同特征宽度的石墨烯纳米带所打开带隙的大小. 且多个紧缩结构并联的石墨烯纳米条带结构在增大带隙的基础上, 还同时增大器件可承载的驱动电流. 研究发现, 当固定周期及紧缩结构个数时, 孔间距越小, 打开的带隙越大; 其他条件不变, 并联的紧缩结构数目越多, 打开的带隙越小. 在实际应用中, 需要综合考虑驱动电流及带隙大小, 选择合适的石墨烯紧缩结构并联数目及尺寸来实现同时增大器件驱动电流和石墨烯带隙的目的, 有利于石墨烯在未来微电子领域的应用.

参考文献

[1] Son Y W, Cohen M L, Louis S G 2006 *Nature* **444** 347

[2] Elias D, Nair R, Mohiuddin T, Morozov S, Blake P, Halsall M, Ferrari A, Boukhvalov D, Katsnelson M, Geim A 2009 *Science* **323** 610

[3] Balog R, Jorgensen B, Nilsson L, Andersen M, Rienks E, Bianchi M, Fanetti M, Laegsgaard E, Baraldi A, Lizzit S, Sljivancanin Z, Besenbacher F, Hammer B, Pedersen T G, Hofmann P, Hornekaer L 2010 *Nat. Mater.* **9** 315

[4] Gorjizadeh N, Farajian A A, Esfarjani K, Kawazoe Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155427

[5] Robinson J T, Burgess J S, Junkermeier C E, Badescu S C, Reinecke T L, Perkins F K, Zalalutdniov M K, Baldwin J W, Culbertson J C, Sheehan P E 2010 *Nano Lett.* **10** 3001

[6] Li X, Fan L, Li Z, Wang K, Zhong M, Wei J, Wu D, Zhu H 2012 *Adv. Energy Mater.* **2** 425

[7] Zhang C, Fu L, Liu N, Liu M, Wang Y, Liu Z 2011 *Adv. Mater.* **23** 1020

[8] Some S, Kim J, Lee K, Kulkarni A, Yoon Y, Lee S, Kim T, Lee H 2012 *Adv. Mater.* **24** 5481

[9] Ci L, Song L, Jin C, Jariwala D, Wu D, Li Y, Srivastava A, Wang Z F, Storr K, Balicas L, Liu F, Ajayan P M 2010 *Nat. Mater.* **9** 430

[10] Pandey R R, Fukumori M, Yousefi A T, Eguchi M, Tanaka D, Ogawa T, Tanaka H 2017 *Nanotechnology* **28** 175704

[11] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951

[12] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, ShenY R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820

[13] Oostinga J B, Heersche H B, Liu X L, Morpurgo A F, Vandersypen L M K 2008 *Nat. Mater.* **7** 151

[14] Vu T T, Nguyen T K Q, Huynh A H, Phan T K L, Tran V T 2017 *Superlattice Microst.* **102** 451

[15] Han M Y, Oezyilmaz B, Zhang Y, Kim P 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 206805

[16] Han M Y, Brant J C, Kim P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 056801

[17] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877

[18] Bai J, Duan X, Huang Y 2009 *Nano Lett.* **9** 2083

[19] Pan Z, Liu N, Fu L, Liu Z 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17578

[20] Wang X, Ouyang Y, Li X, Wang H, Guo J, Dai H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 206803

[21] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229

[22] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K, Tour J M 2009 *Nature* **458** 872

[23] Cataldo F, Compagnini G, Patane G, Ursini O, Angelini G, Ribic P R, Margaritondo G, Cricenti A, Palleschi G, Valentini F 2010 *Carbon* **48** 2596

[24] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558

[25] Kim K, Sussman A, Zettl A 2010 *ACS Nano* **4** 1362

[26] Kato T, Hatakeyama R 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 651

[27] Power S R, Jauho A P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 115408

[28] Kim M, Safron N S, Han E, Arnold M S, Gopalan P 2010 *Nano Lett.* **10** 1125

[29] Liang X G, Jung Y S, Wu S W, Ismach A, Olynick D L, Cabrini S, Bokor J 2010 *Nano Lett.* **10** 2454

[30] Yang Y B, Yang X D, Zou X M, Wu S T, Wan D, Cao A Y, Liao L, Yuan Q, Duan X F 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604096

[31] Bai J, Zhong X, Jiang S, Huang Y, Duan X 2010 *Nat. Nanotech.* **5** 190

[32] Elias A L, Motello-Mendez A R, Meneses-Rodriguez D, Ramirez-Gonzalez V J, Ci L, Munoz-Sandoval E, Ajayan P M, Terrones H, Terrnes M 2010 *Nano Lett.* **10** 366

[33] Suk J W, Lee W H, Lee J, Chou H, Pine R D, Hao Y, Akinwande D, Ruoff R S 2013 *Nano Lett.* **13** 1462

[34] Pisula W, Feng X, Müllen K 2010 *Adv. Mater.* **22** 3634

[35] Lu Y, Goldsmith B, Strachan D R, Lim J H, Luo Z, Johnson A 2010 *Small* **6** 2748

[36] Rotenberg E, Bostwick A, Ohta T, McChesney J L, Seyller T, Horn K 2008 *Nat. Mater.* **7** 258

[37] Wang E, Lu X B, Ding S J, Yao W, Yan M Z, Wan G L, Deng K, Wang S P, Chen G R, Ma L G, Jung J, Fedorov A V, Zhang Y B, Zhang G Y, Zhou S Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 1111

[38] Gui G, Li J, Zhong J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075435

[39] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2008 *ACS Nano* **2** 2301

[40] Li Z Z, Liu Z F, Liu Z R 2017 *Nano Res.* **10** 2005

[41] Solymar L, Walsh D, Syms R R 2014 *Electrical Properties of Materials* (New York: Oxford University Press)

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

Fabrication of graphene nanostructure and bandgap tuning*

Zhang Hui-Zhen[1)] Li Jin-Tao[2)] Lü Wen-Gang[1)] Yang Hai-Fang[1)†]
Tang Cheng-Chun[1)] Gu Chang-Zhi[1)‡] Li Jun-Jie[1)]

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center for Nanomaterials and Devices, College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071, China.*)

(Received 28 June 2017; revised manuscript received 14 August 2017)

Abstract

Graphene has potential applications in future microelectronics due to its novel electronic and mechanical properties. However, the lack of the bandgap in graphene poses a challenge and hinders its applications. In order to be able to work in ambient condition, gap engineering of graphene with nanostructure needs about sub-10 nm characteristic size, which increases the difficulty of fabrication and leads to less driving current that can be borne. In this paper, a new method to fabricate sub-10 nm graphene nanostructures is developed. With PMMA/Cr bilayer structure, sub-10 nm graphene nanostructures can be obtained precisely and repeatedly through controlling the etching time. Meanwhile, a new device based on graphene nanoconstrictions connected in parallel is designed and fabricated, whose band gap is bigger than that of graphene nanoribbon and whose characteristic width is the same as that of graphene nanoribbon. With the graphene nanoconstrictions connected in parallel, the band gap of the graphene can be adjusted effectively and the driving current can be significantly increased, which is very important for future practical applications of graphene.

Keywords: graphene, bandgap tuning, nanostructures

PACS: 73.20.At, 73.22.Pr **DOI:** 10.7498/aps.66.217301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61390503, 91323304, 11674387, 11574385, 11104334, 11504414) and the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0200800, 2016YFA0200400, 2016YFB0100500).

† Corresponding author. E-mail: hfyang@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: czgu@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

基于双极性二维晶体的新型p-n结

张增星　李东

Novel p-n junctions based on ambipolar two-dimensional crystals

Zhang Zeng-Xing　Li Dong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 217302 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.217302
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217302
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

ZnSe量子点敏化纳米TiO_2薄膜光电子特性研究
Photoelectron characteristics of ZnSe quantum dots-sensitized mesoporous La-doped nano-TiO_2film
物理学报.2017, 66(6): 067301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067301

原子层沉积法生长ZnO的性质与前驱体源量的关系研究
Investigation on the relationship between the properties of atomic layer deposition ZnO film and the dose of precursor
物理学报.2013, 62(14): 147306　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147306

光伏型碲镉汞探测器在波段内连续激光辐照下的两种不同过饱和现象的产生机理
Generation mechanism of two different over-saturation phenomena of photovoltaic HgCdTe detectors irradiated by CW band-in laser
物理学报.2013, 62(9): 097303　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097303

Al_2O_3钝化及其在晶硅太阳电池中的应用
The passivation of Al_2O_3 and its applications in the crystalline silicon solar cell
物理学报.2012, 61(18): 187303　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187303

n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-Cu_2ZnSnS_4太阳能电池光伏特性的分析
Investigation of the photovoltaic performance of n-ZnO:Al/i-ZnO/n-CdS/p-Cu_2ZnSnS_4 solar cell
物理学报.2012, 61(18): 187304　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187304

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

基于双极性二维晶体的新型p-n结*

张增星† 李东

(同济大学物理科学与工程学院, 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室, 上海 200092)

(2017年7月8日收到; 2017年8月9日收到修改稿)

二维晶体的特殊结构和新奇物理性能为构建新型纳米结构和器件, 实现半导体领域的突破性进展提供了可能. 本文首先介绍了双极性二维晶体的基本物理性能和相关范德瓦耳斯异质结的制备方法. 在此基础上, 主要综述了双极性二维晶体在新型电场调制二维晶体p-n结与异质p-n结以及非易失性可存储二维晶体p-n结等方面的应用、相关结构设计、电子和光电子等物理性能. 然后进一步介绍了该类新型p-n结在逻辑整流电路、场效应光电子晶体管、多模式非易失性存储器、整流存储器、光电子存储器、光伏器件等方面的潜在应用. 最后总结展望了该种新型p-n结在相关领域的可能发展方向.

关键词: 二维晶体, p-n结, 范德瓦耳斯异质结, 电性能和光电子性能

PACS: 73.40.Lq, 85.30.–z, 73.63.–b, 85.60.–q **DOI:** 10.7498/aps.66.217302

1 引 言

随着微电子技术的快速发展, 以硅为基础的半导体工艺面临越来越多的挑战, 因此, 探索制备新的材料和发现新的物理性能一直是凝聚态物理、材料科学、信息科学等多个学科研究的前沿领域. 近年来, 二维晶体及其新奇物理特性的不断发现为构建新型纳米结构、实现半导体器件的突破性进展提供了可能[1]. 这些新型纳米结构表现出优异的物理特性, 有望用来发展高性能的电子与光电子器件, 或者用以弥补传统硅基半导体器件的不足, 拓展传统半导体器件的功能和应用领域.

作为最早发现的二维材料, 石墨烯是一种零带隙的半金属材料, 这将限制其在电子和光电子器件中的应用[2]. 2011年, Kis等[3]发现MoS_2二维晶体在室温下具有较高的载流子迁移率(可达200 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$)和开关比率($\sim 10^8$). 与石墨烯不同, 过渡金属二硫族化合物(TMDs), 如MoS_2, WS_2, $MoSe_2$, WSe_2等在单层时为直接带隙的半导体材料, 在作为纳电子与光电子器件时具有明显的优势, 因而很快受到了广泛关注. 到目前为止, 除了石墨烯、TMDs外, 人们还获得了多种其他二维晶体材料, 如六方氮化硼(h-BN)[4]、黑磷(BP)[5,6]、硅烯[7,8]等[4,9–11]. 可以预见, 随着研究的不断深入, 将有更多的二维晶体及其物理特性会被发现, 为进一步设计制备纳米电子和光电子器件提供丰富的资源.

随着研究的逐步深入, 由二维晶体堆垛而成的范德瓦耳斯异质结开始受到研究人员的关注[12–15]. 通过利用相互之间的范德瓦耳斯力相互作用, 二维晶体可以堆垛组合在一起形成原子级界面的范德瓦耳斯异质结[16]. 通过利用二维晶体组成单元的不同性质, 可控构建具有新奇物理特性的新型人造结构. 众多的二维晶体为构建丰富多彩的范德瓦耳斯异质结提供了可能. 2010年Hone等[17]报道了h-BN上面的石墨烯具有很高的载流子迁移率. 随后, Geim等[18]发现封装在h-BN之间的石墨烯在室温下表现出微米尺度的弹道输运现象. 此后, Perali等[19]发现h-BN隔开的双层石

* 上海市自然科学基金(批准号: 16ZR1439400, 17ZR1447700)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangzx@tongji.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

墨烯可在较高温度下实现超流; Wang 等[20]发现 MoS_2/WS_2 之间具有超快的电荷转移现象, 可望用于新型光电子器件; Withers 等[21]设计制备了二维晶体超晶格结构, 发现其可以用于发光二极管(LED)等. 这些发现极大地引起了人们对二维晶体范德瓦耳斯异质结或超晶格的研究兴趣, 一些新的物理特性也被逐渐揭示出来.

作为最基本的半导体结构之一, p-n 结是半导体器件物理的基础, 被广泛用于二极管、晶体管、光电探测器、LED、光伏器件等. 二维晶体范德瓦耳斯异质结的发展为构建新型二维 p-n 结提供了可能. 通过耦合不同载流子类型的二维晶体, 多种异质 p-n 结被制备出来[22−30]. 这些二维晶体在整流、光伏、LED、光电探测等方面表现出不错的性能. 此外, 通过栅电压的调控, 可以很容易地实现对二维晶体 p-n 结性能的调控. 这类研究有望拓展传统 p-n 结的功能和应用领域, 正在受到研究人员的广泛关注, 并有很多的相关报道. 本综述将主要针对一类由双极性(ambipolar)二维晶体组成的 p-n 结的物理性能和潜在应用进行讨论, 以期对相关研究和应用提供帮助.

2 双极性(ambipolar)二维晶体

在传统的半导体材料中, 载流子主要由掺杂产生. 掺杂的引入会破坏原有半导体的晶体结构, 进而影响其物理性能. 此外, 掺杂一旦形成, 就很难再对其进行调控, 无法使其在 p 型和 n 型之间动态变化. 不同于传统的半导体材料, 某些二维晶体表现出双极性行为, 通过施加外部电场, 可以实现二维晶体载流子在 p 型和 n 型之间的动态调控. 图 1 (a)和图 1 (b)展示了双极性二维晶体在外加栅极电压下的调控示意图. 当施加一个合适的负栅极电压时, 基于电容器的工作机理, 空穴将聚集在沟道层中, 这时双极性二维晶体表现为 p 型(图 1 (a)). 随着栅极电压朝着 0 V 方向移动, 沟道中聚集的空穴将逐渐减少. 当施加一个正栅极电压时, 电子将会逐渐聚集到沟道层中, 在合适的条件下, 双极性二维晶体将变成 n 型(图 1 (b)). 也就是说, 随着栅极

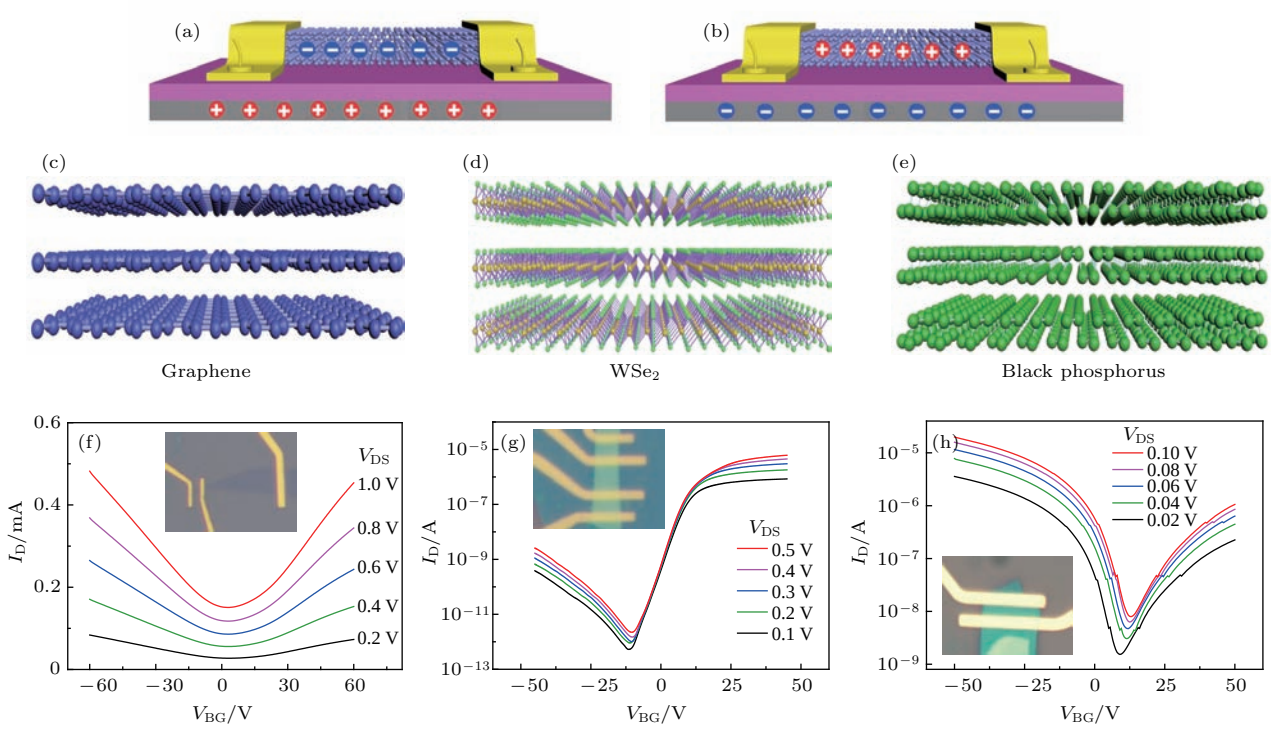


图 1 双极性二维晶体, 通过施加外部电场, 双极性二维晶体可以在 (a) p 型和 (b) n 型之间变化; (c), (d), (e) 分别是双极性二维晶体石墨烯、WSe_2、黑磷的晶体结构; (f), (g), (h) 分别为对应的 FET 的转移特性曲线

Fig. 1. Ambipolar two-dimensional (2D) crystals. By applying the external electrical field, the ambipolar 2D crystals can be dynamically tuned between the (a) p-type and (b) n-type. Panels (c), (d) and (e) are the schematic crystal structures of the typical ambipolar 2D crystals of the few-layer graphene, WSe_2 and black phosphorus (BP). Panels (f), (g) and (h) are the transfer characteristics of the corresponding field-effect transistors (FETs).

电压从负向正扫描的过程中, 双极性二维晶体中的主要载流子将会逐渐地从空穴转变为电子. 这种显然不同于传统半导体材料的物理性能, 有望用于设计制备新的器件结构, 产生一些新的功能, 从而改善和增强传统半导体器件的功能.

石墨烯是最先发现的双极性二维晶体材料[31], 其晶体结构如图1 (c) 所示. 图1 (d) 展示了石墨烯场效应晶体管 (FET) 的转移特性曲线, 可以看出明显的双极性特征. 当栅极电压从负往正的扫描过程中, 石墨烯先是表现为p型. 随着电压的扫描, 电阻逐渐增大, 说明空穴正在减少. 当到达一定的电压时, 电阻值达到最大, 这时为电中性状态. 随着栅极电压往正方向接着扫描, 电阻又开始变小, 这时表现为n型. 它的双极性性能使得其在开发新型器件方面具有独特的优势, 但由于零带隙的能带结构, 石墨烯FET的开关比很低, 这限制了其在逻辑电路中的应用. 随着二维晶体家族的不断发展丰富, 其他半导体性的双极性二维晶体, 如WSe_2(图1 (e), (f))、黑磷 (图1 (g), (h))、WS_2、$MoSe_2$等也被逐渐发现[5,6,32–34]. 这些半导体性双极性二维晶体的出现不仅弥补了石墨烯在应用中的不足, 也丰富了双极性二维晶体的种类, 拓展了双极性二维晶体的应用领域.

3 范德瓦耳斯异质结的制备

范德瓦耳斯异质结的研究具有重要意义. 在结构制备过程中, 通过组装不同性能的二维晶体, 可以避免常规制备方法中对设备和工艺的复杂要求. 利用化学气相沉积等方法, 目前已经有不少关于范德瓦耳斯异质结生长的报道[35–39]. 为了探讨结构的物理性能, 目前最行之有效的方法还是利用机械剥离法制备二维晶体结构单元, 然后通过逐层转移制备所需要的范德瓦耳斯异质结[40]. 在制备过程中, 一般先把底层二维晶体利用机械剥离法直接制备在所需要的基底上, 而对于其他二维晶体, 则需要逐层精确定位到基底上. 由于利用机械剥离法所获得的二维材料尺寸较小, 这个转移制备过程通常需要显微镜的帮助. 图2为一个简单的转移制备设备, 一般包括一个显微镜和两个三维移动台. 在显微镜的帮助下, 利用两个三维移动台可以把样品精确定位到一起.

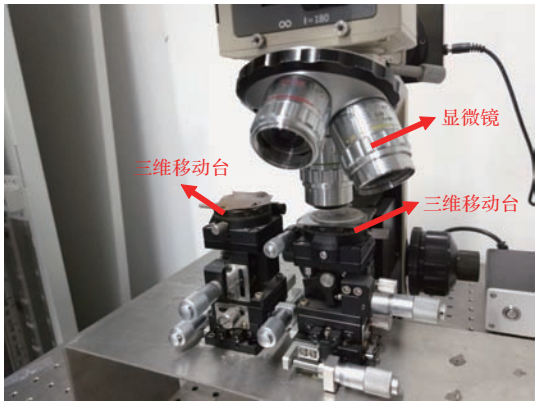


图2 干法转移制备范德瓦耳斯异质结的装备

Fig. 2. Equipment of the fabrication of van der Waals heterostructures with a dry transfer method.

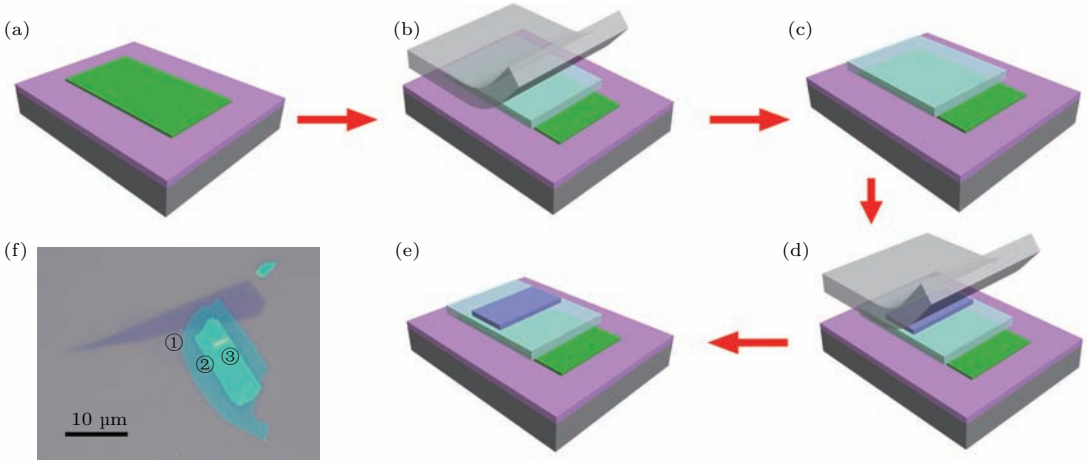


图3 范德瓦耳斯异质结干法转移制备过程示意图 (a)—(e) 转移制备过程示意图[41]; (f) 一个范德瓦耳斯异质结的光学显微镜照片, 其包括①, ②, ③共三层

Fig. 3. Dry transfer process of the fabrication of van der Waals heterostructures: (a)–(e), Schematic process[41]; (f) a van der Waals heterostructure including three layers indicated as ①, ② and ③.

图3是利用干法转移制备范德瓦耳斯异质结的过程示意图. 首先, 通过利用机械剥离法把底层二维晶体直接制备在所需要的基底上; 同时把所需要转移的二维晶体制备在透明基底, 如聚甲基丙烯酸甲酯, 聚二甲基硅氧烷等上. 然后把底层样品和所需要转移的样品面对面的固定在三维移动台上. 在显微镜的帮助下, 利用三维移动台把要转移的样品精确移动到所需要的位置, 然后把两个样品紧贴在一起. 当利用三维移动台把透明基底抬起时, 由于范德瓦耳斯力的存在, 所需要转移的二维晶体会脱离透明基底而被转移到底层二维材料上. 以此类推, 更多的二维材料可以被转移上去, 从而获得所需要的范德瓦耳斯异质结 (图3 (f)).

4 基于双极性二维晶体的新型p-n结

4.1 电场调制二维晶体p-n结

由于双极性二维晶体的载流子可以通过外部电场调制在p型与n型之间变化, 因而可以通过结构设计, 形成两个独立栅极对二维晶体的调控, 实现不同类型的载流子在同一二维晶体上的分布, 从而形成p-n结. 图4 (a) 下部插图为这种结构的典型示意图[42]. 该结构具有两个栅极, 每个栅极只对应部分双极性二维晶体沟道层. 利用这种结构, 最早实现了石墨烯p-n结[43,44]. 由于石墨烯的零带隙能带结构, 所形成的石墨烯p-n结很难观察到典型的整流特性. 半导体双极性二维晶体的发现为构建

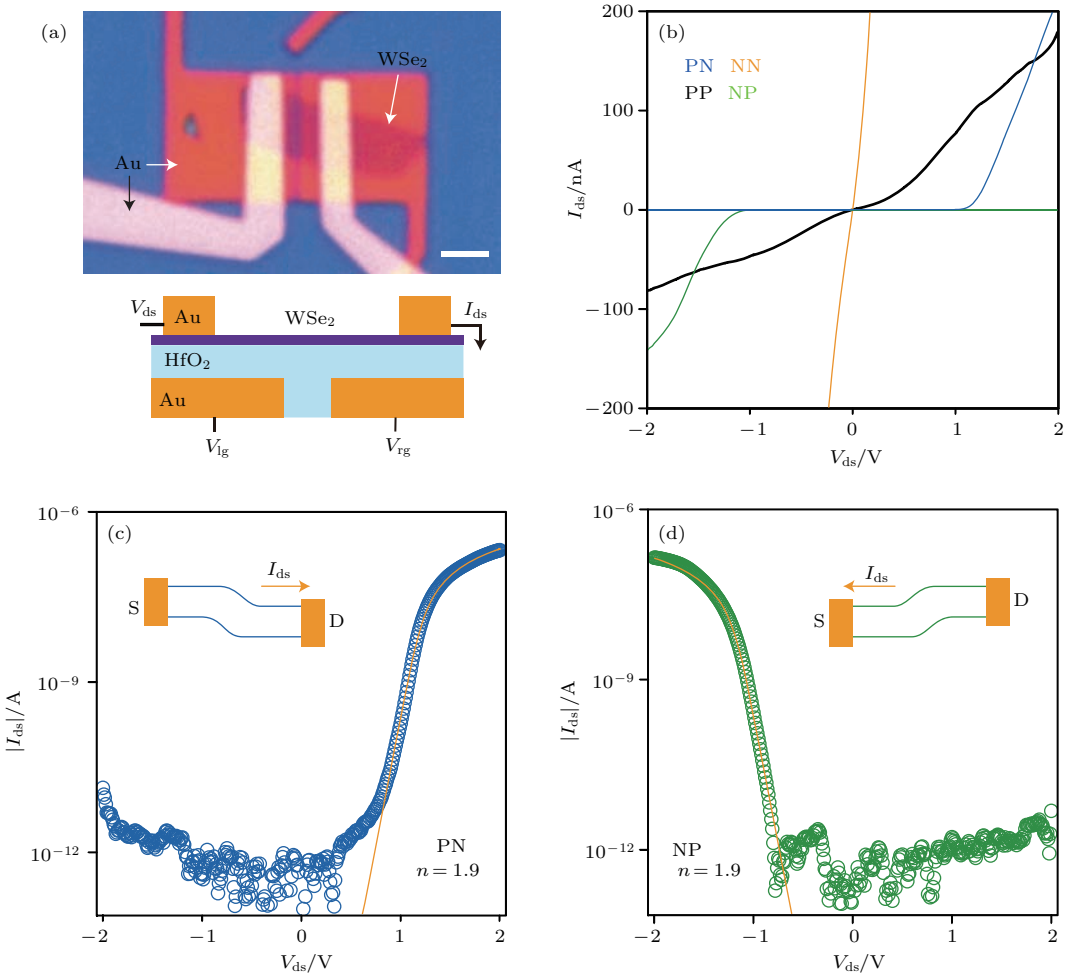


图4 电场调制二维晶体p-n结 (a) 上面为WSe_2器件的光学显微镜图片, 下面为器件结构示意图; (b) 通过WSe_2的电流-电压曲线; PN, $V_{lg} = -10$ V, $V_{rg} = 10$ V; NP, $V_{lg} = 10$ V, $V_{rg} = -10$ V; NN, $V_{lg} = V_{rg} = 10$ V; PP, $V_{lg} = V_{rg} = -10$ V; (c), (d) PN与NP状态下的电流- 电压曲线, 纵坐标为指数形式[42]

Fig. 4. Electrical-field-tuned 2D p-n junction: (a) Top, optical microscopy image of the WSe_2 based device; bottom, Schematic device configuration; (b) I_{ds}-V_{ds} curves of the device at the PN, NP, NN and PP state (PN, $V_{lg} = -10$ V, $V_{rg} = 10$ V; NP, $V_{lg} = 10$ V, $V_{rg} = -10$ V; NN, $V_{lg} = V_{rg} = 10$ V; PP, $V_{lg} = V_{rg} = -10$ V); (c), (d) I_{ds}-V_{ds} curves of the device at the PN and NP state in a logarithmic scale[42].

这类p-n结提供了条件. 2014年, 三个不同的研究小组分别通过利用这种结构, 制备出单层WSe_2的p-n结[42,45,46]. 研究结果表明, 通过两个独立栅极电压的调制, 可以对两个栅极上面的双极性二维晶体进行独立的载流子调控, 从而使沟道层形成p-n结、n-n结、p-p结以及n-p结等多种状态, 使其表现出不同的I-V特性(图4(b)). 当一个栅极调制其上的双极性二维晶体为p型时, 另一个栅极通过施加反向电压, 调制其上的双极性二维晶体为n型, 从而形成p-n结(图4(c)), 反之, 可以调控其为n-p结(图4(d))等. 随后, 据报道双极性二维晶体黑磷也表现出类似的p-n结行为[47]. 这类p-n结具有不错的物理性能, 有望用于LED、光伏器件等多个领域[42,45–49].

4.2 电场调制二维晶体异质p-n结(场效应异质p-n结晶体管)

从图4(a)可以看出, 利用两个独立栅极调控实现双极性二维晶体p-n结往往需要复杂的结构设计和实现途径. 诸多的双极性二维晶体为实现电场调制异质p-n结提供了可能. 我们课题组在这方面进行了一些尝试[50]. 图5(a)为我们设计的一种电场调制异质p-n结示意图, 图5(b)为其扫描电子显微镜照片. 该结构的沟道层为p型的黑磷和n型的WSe_2所组成的范德瓦耳斯异质结. 不同于图4(a)的结构, 这种异质p-n结只有一个栅极, 在制备工艺上将会简单一些, 对设备的要求较低. 基于组成范德瓦耳斯异质结双极性二维晶体的不同性能, 通过栅极的调控, 可以实现异质结沟道层在p-n结、p-p结、n-n结等不同结构之间的调控(图5(c)和图5(d)).

在范德瓦耳斯异质p-n结研究方面, 人们更关注的是栅极电场对p-n结性能的调制. 诸多的研究结果表明, 外部电场可以实现对p-n结整流和光电子性能的调控, 表明外部电场有可能用来改善二维晶体p-n结的物理性能[23,51]. 事实上, 图4与图5的结果还表明, 通过栅极电压的调控, 可以实现沟道层在p-n结等多个状态之间的变化. 借鉴FET的特征, 这些研究结果启示我们, 这种结构可以用来发展可逻辑调控的新型二维晶体 p-n 结(可以定

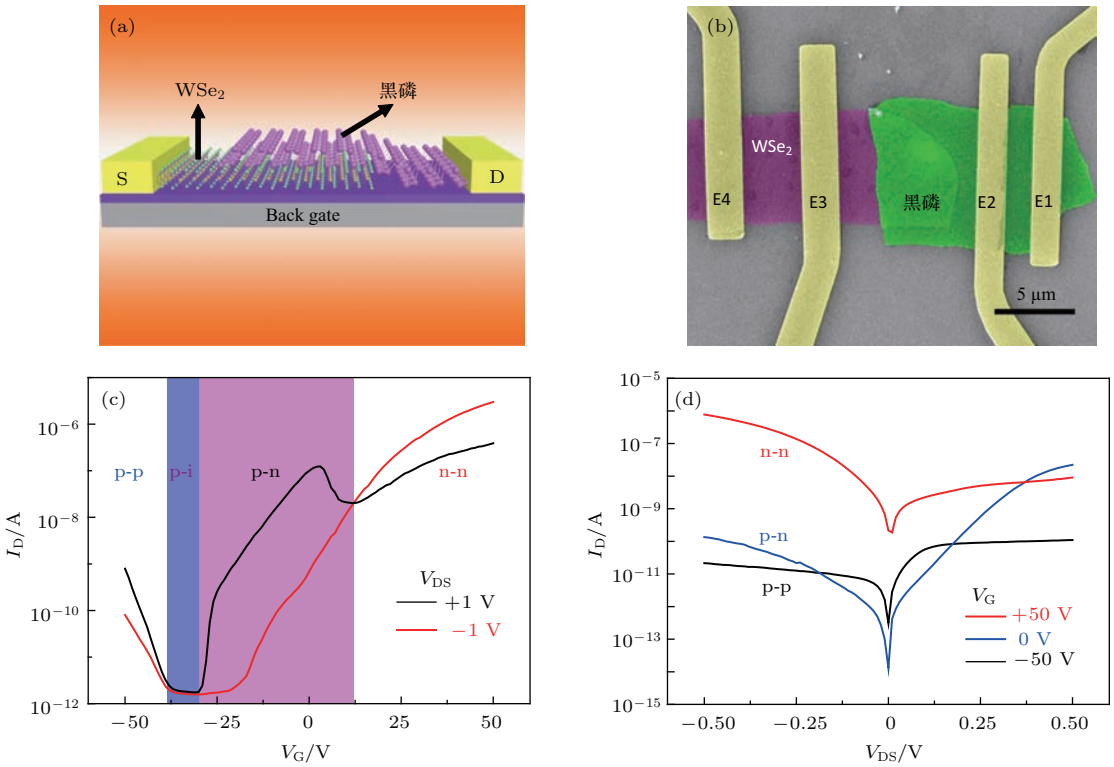


图5 电场调制二维晶体异质p-n结(场效应异质p-n结晶体管) (a)基于黑磷/WSe_2异质结的器件结构示意图; (b)黑磷/WSe_2异质结器件的扫描电子显微镜照片; (c)不同源漏电压下的转移特性曲线; (d)不同栅极电压下的I_D-V_{DS}曲线[50]

Fig. 5. Electrical-field-tuned 2D heterostructured p-n junction (field-effect p-n heterojunction transistor): (a) Schematic structure of the BP/WSe_2 heterostructure based FET; (b) scanning electron microscopy (SEM) image of the BP/WSe_2 device; (c) transfer characteristics at different V_{DS}; (d) I_D-V_{DS} curves at different gate voltages (V_G)[50].

义为场效应p-n结晶体管). 我们课题组在这方面做了一些初步的探讨, 提出了逻辑调控p-n结的概念[50]. 基于图5 (a)和图5 (b)的器件, 测量了黑磷/WSe_2 FET的转移特性曲线(图5 (c)). 结果表明这种异质结具有不同于一般FET的特殊性能——它的电流依赖于施加的源漏电压V_{DS}的方向, 而在通常的FET中, 其电流和源漏电压V_{DS}的方向无关. 深入的研究结果表明, 由于黑磷和WSe_2的双极性特征, 栅电压的调制可以分别使其在n型和p型之间调控, 在不同的栅电压区间, 形成了p-p结、p-n结与n-n结等不同状态. 由于p-n结与非p-n结具有不同的整流特性, 从而使其电流依赖于源漏之间的电压方向. 具体而言, 在该结构中, 金属与黑磷的接触为欧姆接触, 因而与整流行为无关. 器件的整流行为主要由黑磷-WSe_2界面以及金属-WSe_2界面主导. 在$V_G < -36$ V时, 黑磷和WSe_2都是p型, 这时黑磷-WSe_2与金属-WSe_2分别为p-p结与金属-p肖特基结. 在这种情况下, 输运主要由金属-p肖特基结决定, 因而, $V_{DS} = 1$ V时的电流比$V_{DS} = -1$ V的大; 在-36与-30 V之间, WSe_2具有很大的电阻, 近似绝缘, 因而电流非常小; 在-30与12 V之间, 黑磷仍然为p型, 但是WSe_2变成n型, 这时输运行为主要由p-n结决定, 因而$V_{DS} = 1$ V时的电流比$V_{DS} = -1$ V的大; 当门电压大于12 V时, 黑磷和WSe_2都变成n型, 这时的整流行为主要由金属-n肖特基结决定, 因而$V_{DS} = 1$ V时的电流比$V_{DS} = -1$ V的小. 这些研究结果意味着所制备的范德瓦耳斯异质结可以用于逻辑调控p-n结(场效应p-n结晶体管)——通过栅极电压的调控, 使沟道层在p-n结与非p-n结等不同的状态之间进行逻辑切换.

4.3 非易失性可存储二维晶体p-n结

二维晶体p-n结有望用于整流、LED、光伏、光电探测器等多个领域. 图4 (a)所示的结构可以有效地获得p-n结, 但是相应p-n结状态的维持需要持续性地对两个栅极施加电压, 这显然不利于其在实际中的应用. 我们早期的研究结果表明, 通过浮栅场效应晶体管(FG-FET)结构, 利用双极性二维晶体可以实现高性能的双极性存储器[41]. 受这些启发, 利用双极性二维晶体, 我们设计制备了一种半浮栅场效应晶体管(SFG-FET)[52]. 利用这种结构, 可以实现非易失性可存储的p-n结, 如图6 (a)所示, 这种结构主要包括双极性二维晶体沟道层(WSe_2、黑磷等)、半浮栅(石墨烯等)、控制栅(Si)以及两个电介质层(SiO_2与h-BN, 也可以使用其他高介电材料). 需要指出的是, 不同于常用的FG-FET, 这里的半浮栅仅对应部分的沟道层.

图6 (b)和图6 (c)为SFG-FET的工作机理. 当在控制栅上施加一个正的电压时, 负电荷将聚集在双极性二维晶体沟道层中, 同时形成一个半浮栅向双极性二维晶体的电场. 这个电场将使聚集的负电荷隧穿到半浮栅中. 当正的电压消失时, 由于电介质层势垒的作用, 隧穿的负电荷将存储在半浮栅中. 这些存储的负电荷将在半浮栅上面的沟道层中镜像正电荷, 使其载流子类型为p型, 而不在半浮栅上的双极性材料将不受影响. 由于缺陷等各种原因, 双极性二维晶体本身表现为一定的载流子类型. 如果其本身为n型, 基于上述过程, 这时沟道层将形成p-n结. 显然, 当在控制栅上施加负的电压时, 正电荷将存储在半浮栅中, 使相应的沟道层部分变成n型. 这时候沟道层将形成n^+-n结. 我们首先利用n型的WSe_2进行了相关研究(图6 (d))[52], 结果表明正的脉冲电压确实使其表现为p-n结行为(图6 (e)), 而反向的负脉冲电压使其具有反向的整流行为(n^+-n结)(图6 (f)). 进一步的研究结果表明, 存储的电荷可以很好地保存在半浮栅中, 经过10年的时间, 仅有15%左右的电荷会消失掉, 表明所制备的SFG-FET结构可以用于非易失性可存储p-n结. 需要指出的是, 这种SFG-FET结构可能具有普适性, 我们课题组已经成功获得了双极性二维晶体黑磷与$WSe_{1.2}Te_{0.8}$的非易失性可存储p-n结[52].

5 双极性二维晶体新型p-n结的潜在应用

作为最基本的结构之一, p-n结被广泛用于多个领域. 基于双极性二维晶体的新型p-n结具有不同于传统p-n结的特征, 有望产生一些新的有价值的应用.

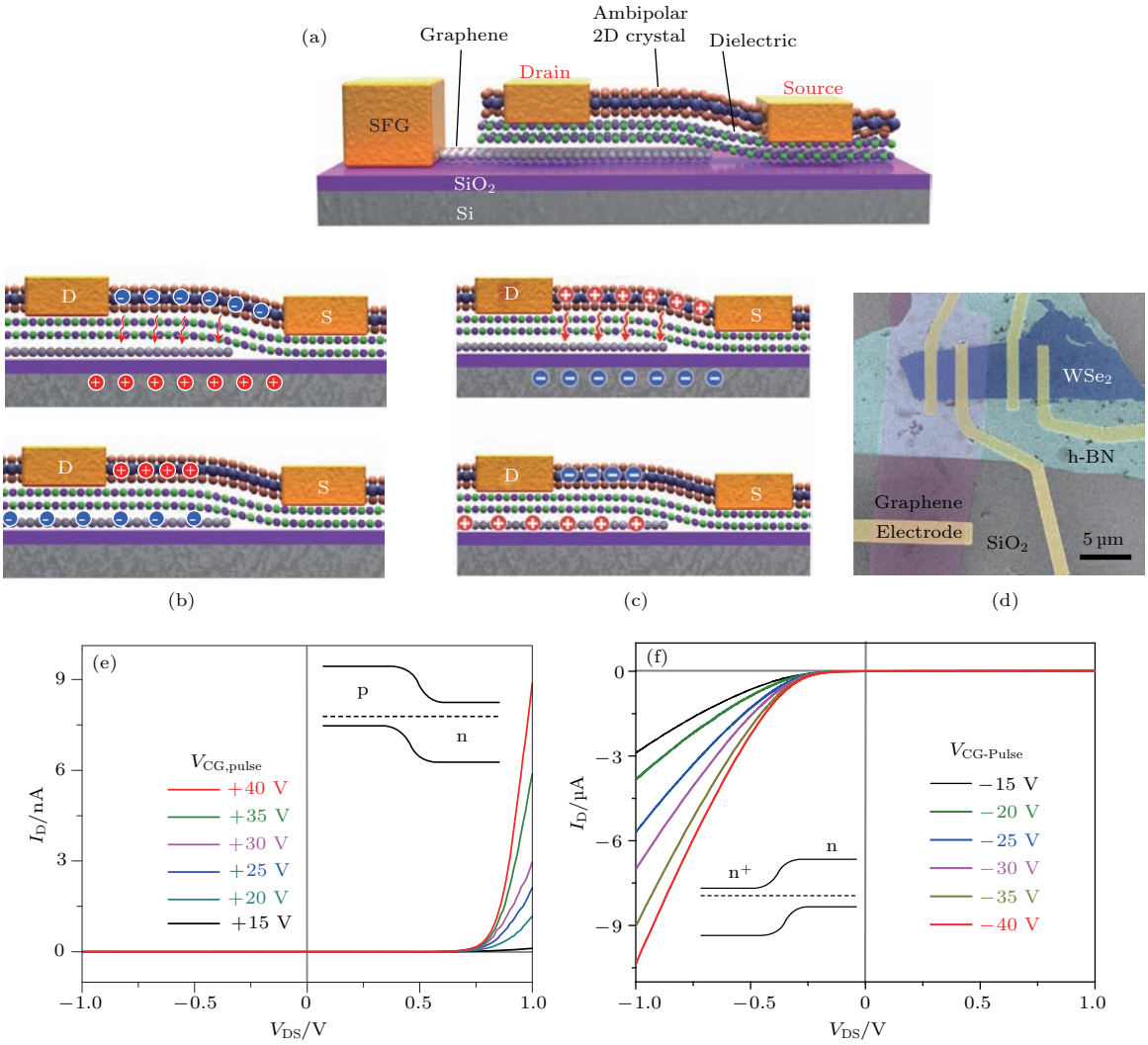


图 6 非易失性可存储二维晶体 p-n 结 (a) 器件结构示意图, 该器件为一个 SFG-FET 结构; (b), (c) 为工作机理; (d) 基于 WSe_2/h-BN/石墨烯的 SFG-FET 扫描电子显微镜照片; (e) 在正的脉冲电压调制下, WSe_2 表现为 p-n 结的整流行为; (f) 在负的脉冲电压调制下, WSe_2 表现为 n^+-n 结的反向整流行为 [52]

Fig. 6. Non-volatile storable 2D p-n junction: (a) Schematic device configuration, which is a semi-floating-gate field-effect transistor (SFG-FET) structure; (b) and (c) are the working mechanism; (d) SEM image of a WSe_2/h-BN/graphene based SFG-FET device; (e) WSe_2 p-n junction by positive voltage pulses; (f) WSe_2 n^+-n junction by negative voltage pulses [52].

5.1 逻辑整流电路

p-n 结的单向导电性使得其在整流器件方面具有广泛的应用. 对于非 p-n 结 (例如 n^+-n 结), 尽管也具有整流特征, 但是由于势垒较低, 反向电流一般较大, 不具有很好的整流特性. 无论对于逻辑调控二维晶体 p-n 结 (场效应 p-n 结晶体管), 还是对于非易失性可存储二维晶体 p-n 结, 通过在栅极 (或控制栅极) 上施加电压 (或脉冲电压), 可以实现二维晶体沟道层在 p-n 结与非 p-n 结之间的逻辑变化, 因而可以使其用于逻辑整流电路 [50]. 在 2013 年, Hersam 等 [53] 利用碳纳米管薄膜/MoS_2 异质结实现了电路的逻辑整流功能. 相较于碳纳米管薄膜, 单晶的二维晶体更有利于器件的小型化. 图 7 (a) 中的插图为基于黑磷/WSe_2 异质结 FET 的逻辑整流电路, 这里用一个 10 MΩ 的电阻串联到 BP/WSe_2 FET 上. 图 7 (a) 是其在不同栅极电压下的滤波特征. 可以看出, 当栅极电压为 0 V 时, FET 工作于 p-n 结状态. 对于正向的源漏电压 (V_{DS}), 二极管等效为闭合的开关, 电流能够通过电路. 当 V_{DS} 反向时, 二极管等效为断开的开关, 阻断了电流的通过, 器件最终表现出半波整流的特性 (负向滤波); 当栅极电压变为 10 V 时, 由图 5 (c) 可以看出, $V_{DS} = 1$ V 与 $V_{DS} = -1$ V 交汇在一起,

这时黑磷处于本征状态, 异质结表现为n-i结, 不具有整流行为, 正向源漏电压具有和负向源漏电压相同的电阻, 滤波作用也随之消失; 当栅极电压变为30 V时, 异质结成为n-n结, 具有与p-n结相反的整流方向, 表现出相反的滤波功能[50]. 由图7 (b)可以看出, 当持续性地施加某个栅压时, 整流电路可以有效地保持在某个状态. 然而, 当栅极电压发生变化时, 电路可以迅速地在不同的整流状态之间变化(图7 (c)). 也就是说, 通过操纵栅极电压, 可以使电路在不同整流状态之间逻辑切换, 因而它可以用在整流电路里, 并使得整流电路具有逻辑运算的功能.

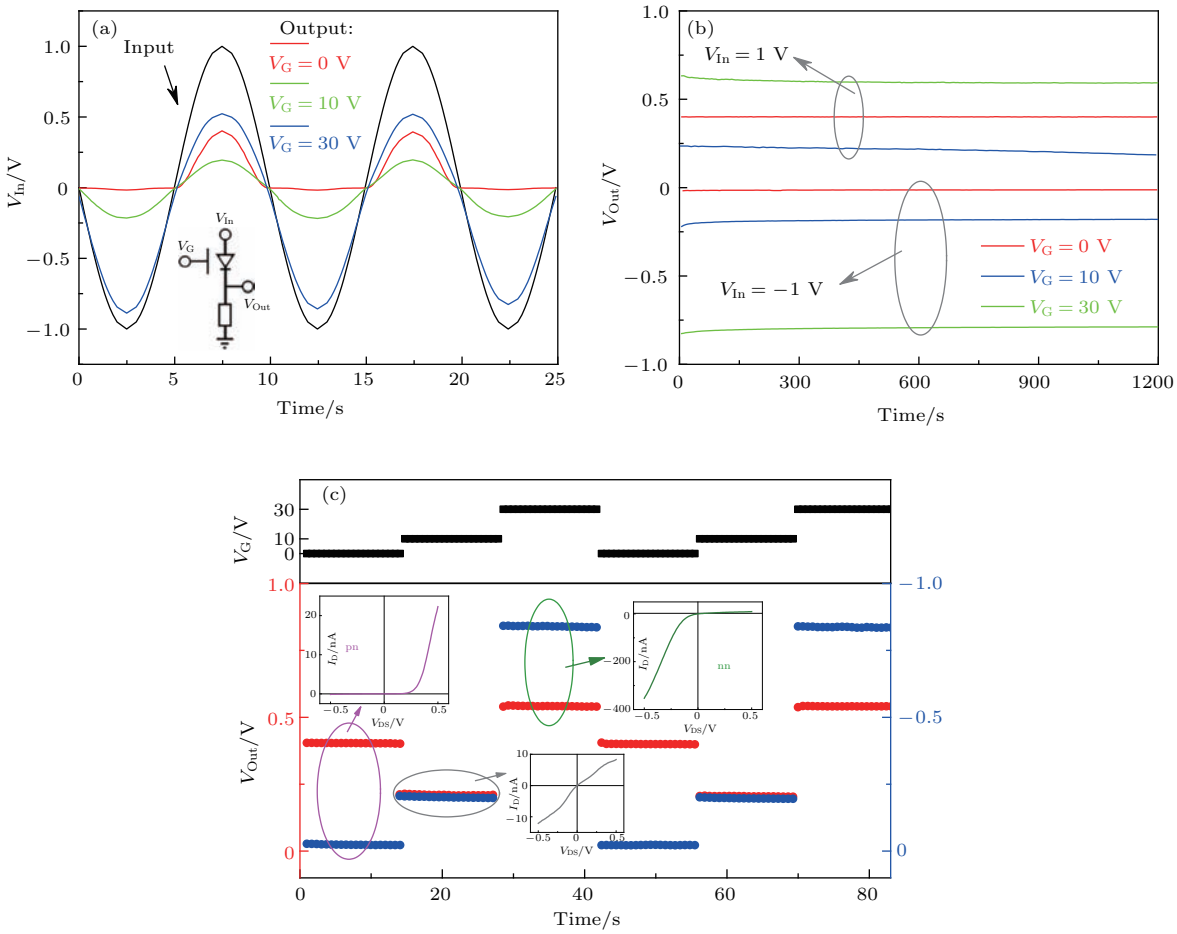


图7 逻辑整流电路 (a) 电路在不同栅压下的滤波特性, 插图为整流电路示意图, 该电路利用一个黑磷/WSe_2 FET和一个10 MΩ的电阻串联; (b) 电路在不同栅压下的保持能力; (c) 通过调控栅压, 可以使器件在不同整流状态之间切换[50]

Fig. 7. Logic rectifier circuit: (a) Filtering characteristics of the circuit at different gate voltages (inset, schematic plan of the rectifier circuit, where a 10 MΩ resistor is connected to the BP/WSe_2 FET); (b) retention performance of the circuit at different gate voltages; (c) switching behavior of the circuit by alternating the gate voltage[50].

5.2 场效应光电子晶体管(field-effect optoelectronic transistor)

光是自然界传输最快的物质; 电可以用来成熟地操纵信息, 从而具有逻辑运算的本领. 如何充分借助光和电的不同性能, 发展具有快速信息处理能力的新型纳米器件, 成为一个非常有意义和值得探索的课题. p-n结是连接光与电的桥梁, 具有光电转换的本领. 由于p-n结与非p-n结具有不同的光电转换性能, 对于逻辑调控二维晶体异质p-n结(场效应p-n结晶体管), 通过操纵栅极电压可以实现器件在不同工作状态之间的切换, 进而实现在不同光电转换状态之间的逻辑变化[50]. 类比于FET用电来操纵电信号, 可以定义这种器件为场效应光电子晶体管, 它可以用电来操纵光电转换状态的信号. 图8 (a)为场效应光电子晶体管器件的示意图, 这里器件工作在光伏状态. 在这种器件里, 光一直辐照在器件沟道层上, 类似于FET里的源漏电压V_{DS}; 光伏开路电压V_{OC}类似于FET中的输

出电流. 通过栅极电压的调控, 实现器件输出 V_{OC} 在夹断 (非 p-n 结, 光伏几乎可以忽略不计) 和开启 (p-n 结) 之间变化. 类比于 FET, 我们也可以定义场效应光电子晶体管的转移特性曲线. 图 8 (b) 展示了黑磷/WSe_2 异质结场效应光电子 (光伏) 晶体管的转移特性曲线, 可以看出, 在一定强度的持续光照下, 栅极电压可以实现对输出 V_{OC} 的调制. 随着栅极电压的改变, V_{OC} 可以在开启和夹断之间变换, 具有类似于 FET 的性能 (输出电流在开启和夹断之间变化). 对于恒定的栅极电压, V_{OC} 可以固定在一定的状态 (开启或夹断, 图 8 (c)). 当栅极电压为 −10 V 时 (p-n 结), 器件 V_{OC} 很大, 对外表现出很强的光电转换性能; 当栅极电压为 +30 V 时 (n-n 结), 器件 V_{OC} 很小, 其光电转换性能很弱. 而当栅极电压改变时, 可以很快地实现 V_{OC} 在开启和夹断状态之间的切换 (图 8 (d)). 这种新型器件可以用于光电子电路里, 使其具有逻辑运算的功能: 在栅极电压的操纵下, 实现电路的光电转换状态从 "开" 到 "关" 或者从 "关" 到 "开" 的快速切换. 需要指出的是, 非易失性可存储二维晶体 p-n 结也具有类似的逻辑能力, 只是需要利用控制栅脉冲电压代替这里的栅电压.

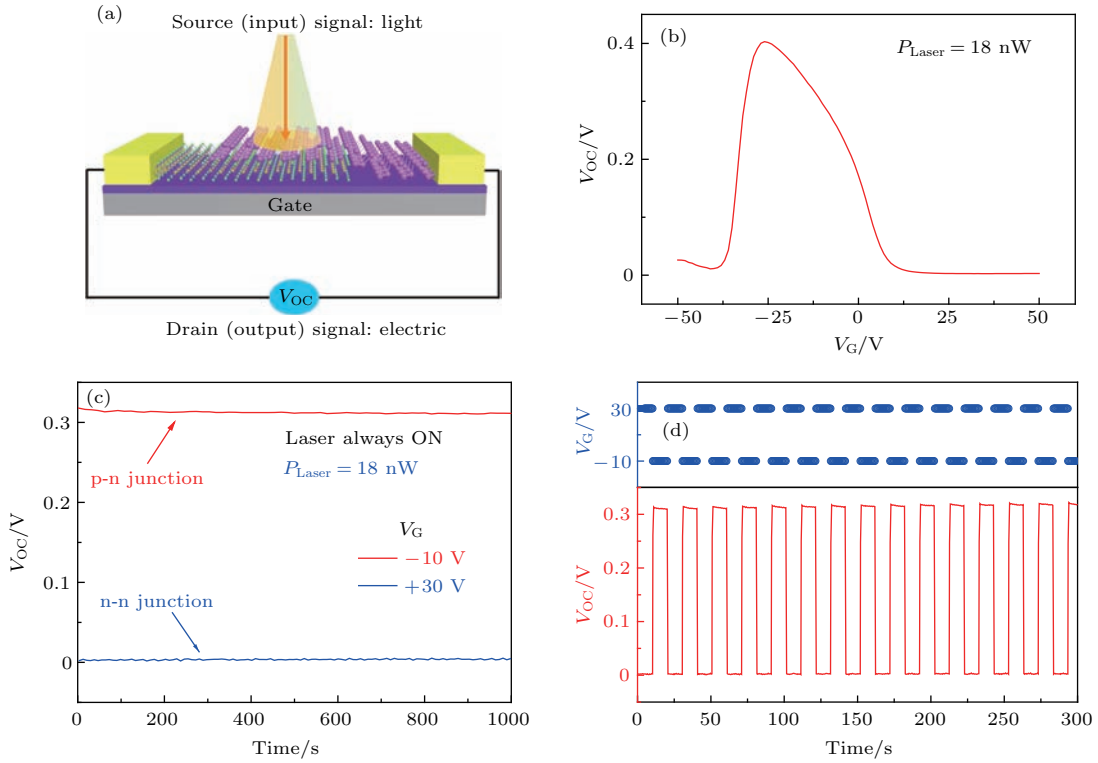


图 8 场效应光电子晶体管 (a) 场效应光电子 (光伏) 晶体管示意图, 这里光一直照射在器件沟道上, 通过栅极电压的调控, 实现沟道层的光电转换状态的调制; (b) 光电转换状态 (开路电压 V_{OC})-栅压 (V_G) 曲线; (c) 器件在不同栅压下的保持能力; (d) 通过调控栅压, 可以实现器件在不同光电转换状态 (V_{OC}) 之间的切换 [50]

Fig. 8. Field-effect optoelectronic transistor: (a) Schematic of the field-effect optoelectronic (photovoltaic) transistor (here the light illuminates the channel, and the optoelectronic conversion state is tuned by the gate voltage); (b) V_{OC}-V_G curve (V_{OC} is the open-circuit voltage); (c) retention performance of the device at different gate voltages; (d) switching behavior of the device by alternating the gate voltage [50].

5.3 多模式非易失性存储器

存储器是信息处理设备中不可或缺的部分, 用于信息的存储和读取. FG-FET 是一种重要的非易失性存储器件. 在 FG-FET 存储器中, 通过调制存储在浮栅中的电荷, 控制沟道层的电阻, 从而使其具有信息存储和处理能力. 二维晶体优异的物理性能, 引起了人们对其在 FG-FET 非易失性存储器中的应用研究, 这些二维晶体可以代替传统器件中的浮栅或者沟道层, 表现出不错的物理性能 [54−56]. 2015 年, 我们课题组通过利用黑磷作为沟道层, 制备出高性能的双极性存储器, 这种不同于传统存储器的双极性存储器, 有望用于沟道电荷类型可调的新型存储器或者逆变逻辑电路中 [41]. 基于 SFG-FET 结构的 p-n 结具有非易失性可存储

功能, 因而可以用于非易失性存储器. 图9是基于WSe_2/h-BN/graphene结构的SFG-FET存储器的性能展示. 由图9 (a)可以看出, 不同于传统的浮栅存储器, 由于这种器件的沟道层存储在不同的整流状态, 因而依赖于源漏电压V_{DS}的方向. 当施加不同方向的源漏电压时, 其表现出不同的存储窗口, 且具有不同的擦写比. 因而在设计存储电路时, 可以根据需要采用不同的存储模式, 使其具有多模式存储器的功能, 这将使电路设计时具有更多的选择性. 图9 (b)是不同的存储状态随时间的演化曲线. 可以看出, 经过1000 s以上, 存储状态几乎没有什么变化, 表明器件具有很好的存储能力. 事实上, 测试结果表明, 经过10年的时间, 大约15%左右的存储电荷会消失掉[52]. 图9 (c)与图9 (d)为存储器在不同的存储状态之间的变化. 可以看出, 当施加不同的脉冲电压时, 器件可以很快地在不同的存储状态之间进行切换, 具有可编程特点. 这些结果表明, 基于双极性二维晶体的SFG-FET可以很好地用于非易失性存储器, 且具有不同于传统浮栅存储器的特殊性能. 这些特点将有可能丰富未来电路的功能, 拓展其应用领域.

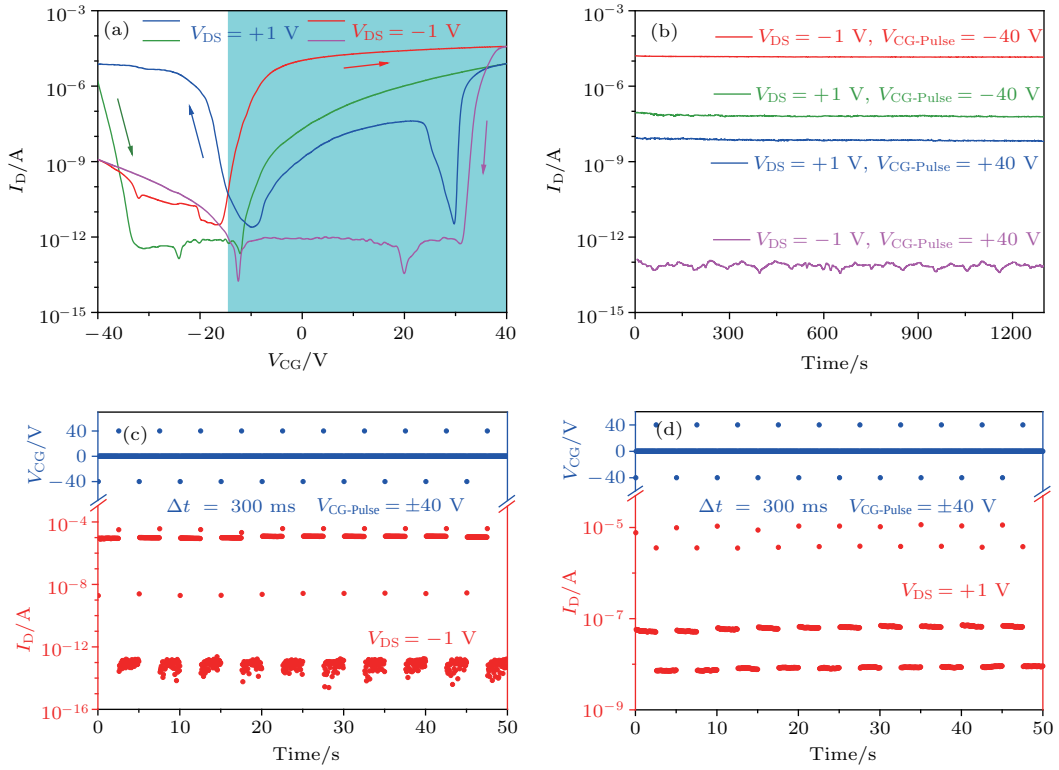


图9 基于WSe_2/h-BN/grapheme SFG-FET的多模式非易失性存储器 (a)不同V_{DS}下的I_D-V_{CG}曲线; (b)不同存储状态下的保持能力; (c), (d)加在控制栅上的脉冲电压可以使其在不同状态之间进行切换[52]

Fig. 9. Multiple mode non-volatile memory based on WSe_2/h-BN/graphene SFG-FET: (a) I_D-V_{CG} curves at different V_{DS}; (b) retention performance of the memory; (c) and (d) switching behaviors between different state by alternating the control gate voltage pulse[52].

5.4 整流存储器

在黑磷/WSe_2 FET里, 通过栅压调控来实现其逻辑整流功能. 同样, 非易失性可存储p-n结也可以用来发展逻辑整流器件[52]. 图10 (a)的内插图为所设计的电路, 其中一个1 GΩ的电阻用来连接SFG-FET. 由图10 (a)可以看出, 在不同的控制栅脉冲电压下, 电路展示了不同整流状态下的滤波功能. 与黑磷/WSe_2 FET不同, 这一类器件整流状态的维系依赖于半浮栅中所存储的电荷. 也就是说, 器件在不同整流状态之间的切换是通过在控制栅上施加相应的脉冲电压完成的(图10 (b)). 由于半浮栅的存储功能, 这类器件可以作为整流存储器使用[52]. 通过调控半浮栅中的存储电荷, 来实现整流状态的存储、擦除与信息读取.

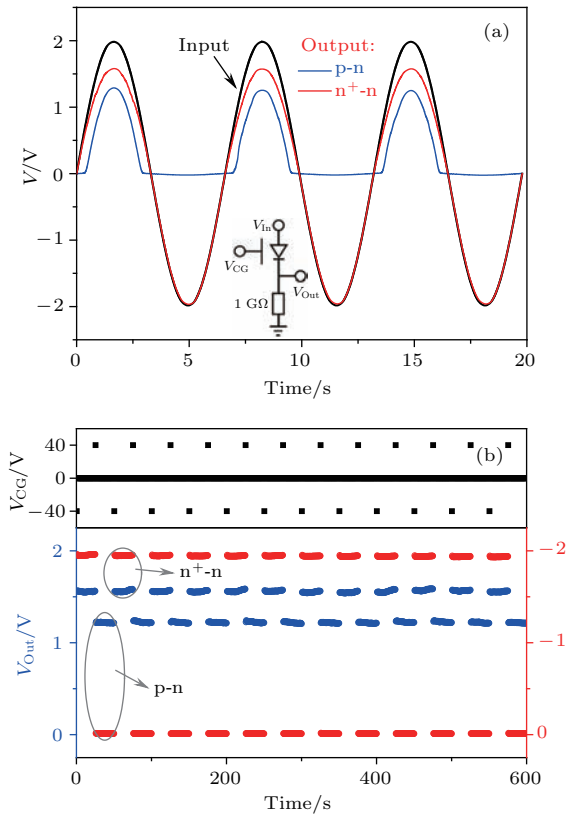


图 10 整流存储器 (a) WSe_2/h-BN/graphene SFG-FET 在不同存储状态下的滤波特性, 插图为整流存储电路示意图, 该电路利用一个 WSe_2/h-BN/graphene SFG-FET 和一个 1 GΩ 的电阻串联; (b) 通过调制控制栅脉冲电压, 可以使器件在不同整流存储状态之间切换 [52]

Fig. 10. Rectifier memory: (a) Filtering characteristics of the WSe_2/h-BN/graphene SFG-FET at different storable states (inset is schematic plan of the rectifier memory circuit, where a 1 GΩ resistor is connected to the SFG-FET); (b) switching behavior of the circuit by alternating the control gate voltage pulse [52].

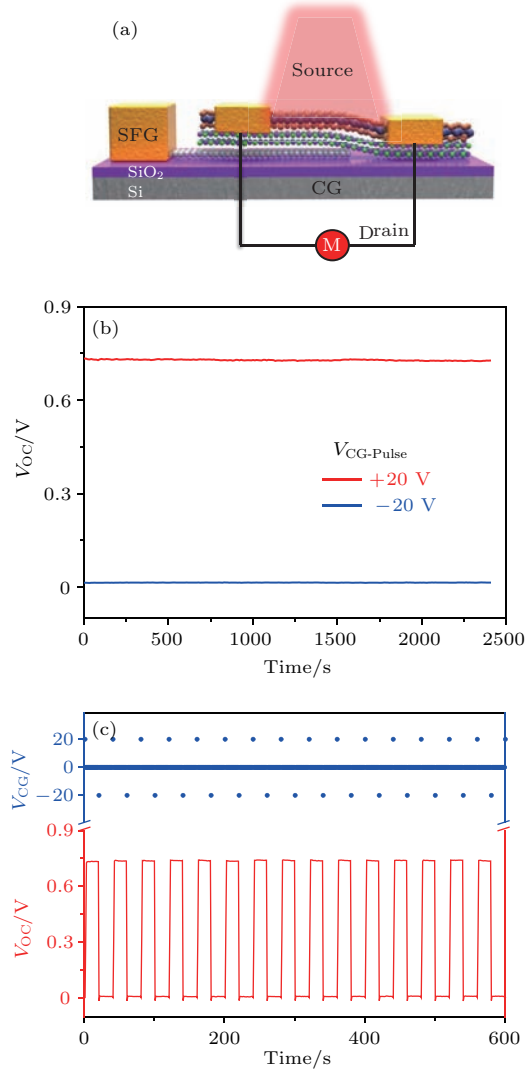


图 11 光电子存储器 (a) 基于双极性二维晶体 SFG-FET 的光电子 (光伏) 存储器示意图; (b) WSe_2/h-BN/graphene SFG-FET 光电子存储器光电转换状态在不同控制栅脉冲电压下的保持能力; (c) 通过施加不同的控制栅脉冲电压, 可以使器件在不同的光电转换状态快速切换 [52]

Fig. 11. Optoelectronic memory: (a) Schematic plan of the optoelectronic (photovoltaic) memory based on the ambipolar 2D crystal SFG-FET; (b) retention performance of the WSe_2/h-BN/graphene SFG-FET optoelectronic memory at different control gate voltage pulse; (c) switching behavior between the different optoelectronic conversion states by alternating the control gate voltage pulse [52].

5.5 光电子存储器

同样, 黑磷/WSe_2 FET 中栅极电压控制光电转换状态的行为也可以拓展到非易失性可存储二维晶体 p-n 结中. 通过操纵控制栅的脉冲电压使器件工作于不同的光电转换状态, 从而使其具有场效应光电子晶体管的功能. 由于半浮栅的存在, 器件具有存储功能, 因而可以进一步发展其为光电子存储器 [52]. 图 11 (a) 为光电子存储器的结构示意图 (可以称之为半浮栅场效应光电子晶体管). 图 11 (b) 与图 11 (c) 为其相关性能. 可以看出, 通过操纵控制栅脉冲电压, 可以实现器件不同光电转换状态的存储和切换, 使其具有可编程非易失性存储功能. 这类器件有望用于光电子电路中, 使其具有光电子信息的存储、擦写和读取功能.

5.6 光伏器件

由于 p-n 结内建电场的存在, 可以分离开光照产生的光生载流子, 从而用于光伏器件. 在控制栅脉冲电压作用下, SFG-FET 器件可以存储 p-n 结状态, 因而可以用于光伏器件. 图 12 为基于 WSe_2/h-BN/graphene SFG-FET 的光伏测试结果 [52]. 研究结果表明, 该器件的开路电压可以达到 0.6 V, 转化

效率可达4.1%. 事实上, 图4所示的p-n结也可以用于光伏器件, 但是光电转换状态的维持需要持续性的施加栅极电压. 由于半浮栅的引入, SFG-FET结构不需要栅极电压的维持, 只需要一次性地施加一个脉冲电压, 显然更有利于其在光伏器件中的使用. 此外, 在传统的半导体p-n结中, 电荷的产生通常需要元素掺杂. 掺杂元素的引入会破坏半导体晶体结构, 从而影响其物理性能. SFG-FET通过脉冲电压的调制, 对双极性二维晶体实行电荷掺杂, 从而使其形成p-n结. 这种掺杂不会改变半导体的晶体结构, 因而有可能表现出更好的物理性能.

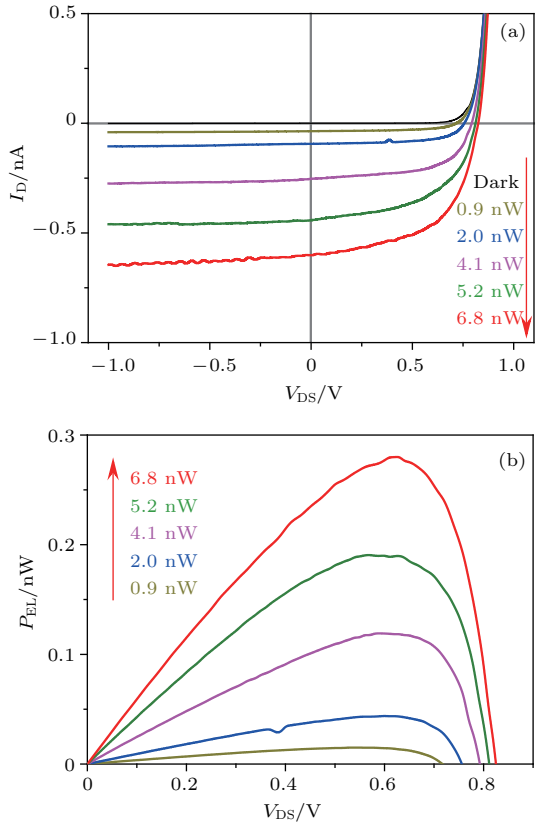


图12 光伏器件 (a), (b) 基于WSe_2/h-BN/graphene SFG-FET器件的光伏性能[52]

Fig. 12. Photovoltaic devices: (a) and (b) Photovoltaic properties of the WSe_2/h-BN/graphene SFG-FET[52].

6 结论与展望

本文首先介绍了双极性二维晶体的基本物理性能以及范德瓦耳斯异质结的制备方法. 通过充分利用二维晶体组成单元的物理性能, 范德瓦耳斯异质结不仅可以用来构建具有新奇物理特性的新型人工材料, 还可以避免通常结构和器件制备过程中所需要的复杂工艺和昂贵设备, 是一种便捷的构建新型纳米结构和器件的有效方法. 双极性二维晶体不同于传统半导体材料的特殊物理性能, 为构建新型半导体p-n结提供了可能. 在此基础上, 本文主要介绍了双极性二维晶体在电场调制二维晶体p-n结与异质p-n结(场效应p-n结晶体管), 非易失性可存储二维晶体p-n结等方面的应用、相关结构设计和主要性能特点. p-n结是连接光和电的桥梁, 是半导体最基本的结构之一. 基于双极性二维晶体的新型p-n结为丰富传统p-n结的功能, 拓展其应用领域提供了可能. 在此基础上, 进一步介绍了双极性二维晶体新型p-n结在逻辑整流电路、场效应光电子晶体管、多模式非易失性存储器、整流存储器、光电子存储器、光伏器件等方面的潜在应用.

基于双极性二维晶体的新型p-n结是随着二维晶体及范德瓦耳斯异质结深入研究发展出来的一个新的方向, 相关器件物理性能, 如响应速度等还需要进一步深入研究. 目前来看, 在一定时期内, 硅工艺仍将是半导体工业的主力. 双极性二维晶体不同于传统半导体的特殊物理性能有可能用以弥补传统半导体器件的不足, 拓展传统半导体器件的功能和应用领域, 为半导体领域的突破性进展提供了可能, 因而具有很好的研究和发展前景. 通过对其结构、电子和光电子性能的深入研究, 揭示相关结构对其物理性能的影响规律, 然后进一步设计制备相关结构和器件, 改善和提高相关物理性能, 是近来急需解决的一个重要问题. 随着研究的逐步开展, 在相关电子和光电子电路的应用也是一个迫切解决的问题, 相关反馈可以为更好地设计制备双极性二维晶体p-n结, 改善和提高其物理性能提供方向. 相关结构和器件的最终应用需要大规模高质量材料的制备, 相信随着制备技术的逐步发展, 大规模制备范德瓦耳斯异质结的工艺会得到突破. 此外, SFG-FET的设计为载流子调控提供了一个新的思路, 这种不需要元素掺杂对半导体载流子进行调控的方法不会破坏半导体的结构和物理性能, 有可能会对相关研究提供帮助.

参考文献

[1] Ferrari A C, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov K S, Roche S, Boggild P, *et al.* 2015 *Nanoscale* **7** 4598
[2] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
[3] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nano.* **6** 147

[4] 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
[5] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tomanek D, Ye P D D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
[6] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nano.* **9** 372
[7] Feng B, Ding Z, Meng S, Yao Y, He X, Cheng P, Chen L, Wu K 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
[8] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, Grazianetti C, Fanciulli M, Dubey M, Molle A, Akinwande D 2015 *Nat. Nano.* **10** 227
[9] Lü R, Robinson J A, Schaak R E, Sun D, Sun Y, Mallouk T E, Terrones M 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 56
[10] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
[11] Mas-Balleste R, Gomez-Navarro C, Gomez-Herrero J, Zamora F 2011 *Nanoscale* **3** 20
[12] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
[13] Liu Y, Weiss N O, Duan X D, Cheng H C, Huang Y, Duan X F 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16042
[14] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** 461
[15] Jariwala D, Marks T J, Hersam M C 2017 *Nat. Mater.* **16** 170
[16] Haigh S J, Gholinia A, Jalil R, Romani S, Britnell L, Elias D C, Novoselov K S, Ponomarenko L A, Geim A K, Gorbachev R 2012 *Nat. Mater.* **11** 764
[17] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nano.* **5** 722
[18] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko L A, Blake P, Novoselov K S, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K 2011 *Nano Lett.* **11** 2396
[19] Perali A, Neilson D, Hamilton A R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 146803
[20] Hong X, Kim J, Shi S F, Zhang Y, Jin C, Sun Y, Tongay S, Wu J, Zhang Y, Wang F 2014 *Nat. Nano.* **9** 682
[21] Withers F, Del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, Rooney A P, Gholinia A, Watanabe K, Taniguchi T, Haigh S J, Geim A K, Tartakovskii A I, Novoselov K S 2015 *Nat. Mater.* **14** 301
[22] Deng Y X, Luo Z, Conrad N J, Liu H, Gong Y J, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J, Xu X F, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 8292
[23] Wang F, Wang Z, Xu K, Wang F, Wang Q, Huang Y, Yin L, He J 2015 *Nano Lett.* **15** 7558
[24] Lee C H, Lee G H, van der Zande A M, Chen W, Li Y, Han M, *et al.* 2014 *Nat. Nano.* **9** 676
[25] Zhang K A, Zhang T N, Cheng G H, Li T X, Wang S X, Wei W, *et al.* 2016 *ACS Nano* **10** 3852
[26] Cheng R, Li D, Zhou H, Wang C, Yin A, Jiang S, Liu Y, Chen Y, Huang Y, Duan X 2014 *Nano Lett.* **14** 5590
[27] Hill H M, Rigosi A F, Rim K T, Flynn G W, Heinz T F 2016 *Nano Lett.* **16** 4831
[28] Kośmider K, Fernández-Rossier J 2013 *Phys. Rev. B* **87** 075451
[29] Wang X, Huang L, Peng Y, Huo N, Wu K, Xia C, Wei Z, Tongay S, Li J 2016 *Nano Res.* **9** 507
[30] Huo N, Kang J, Wei Z, Li S S, Li J, Wei S H 2014 *Adv. Func. Mater.* **24** 7025
[31] 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
[32] Chuang H J, Tan X B, Ghimire N J, Perera M M, Chamlagain B, Cheng M M C, Yan J Q, Mandrus D, Tomanek D, Zhou Z X 2014 *Nano Lett.* **14** 3594
[33] Hwang W S, Remskar M, Yan R, Protasenko V, Tahy K, Chae S D, Zhao P, Konar A, Xing H, Seabaugh A, Jena D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 013107
[34] Pradhan N R, Rhodes D, Xin Y, Memaran S, Bhaskaran L, Siddiq M, Hill S, Ajayan P M, Balicas L 2014 *ACS Nano* **8** 7923
[35] Gong Y, Lin J, Wang X, Shi G, Lei S, Lin Z, *et al.* 2014 *Nat. Mater.* **13** 1135
[36] Huang C, Wu S, Sanchez A M, Peters J J P, Beanland R, Ross J S, Rivera P, Yao W, Cobden D H, Xu X 2014 *Nat. Mater.* **13** 1096
[37] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C C, Zhang L, Xie G, *et al.* 2013 *Nat. Mater.* **12** 792
[38] Addou R, Dahal A, Batzill M 2013 *Nat. Nano.* **8** 41
[39] Zhang C, Zhao S, Jin C, Koh A L, Zhou Y, Xu W, Li Q, Xiong Q, Peng H, Liu Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 6519
[40] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, Singh V, Janssen L, van der Zant H S J, Steele G A 2014 *2D Mater.* **1** 011002
[41] Li D, Wang X, Zhang Q, Zou L, Xu X, Zhang Z 2015 *Adv. Func. Mater.* **25** 7360
[42] Baugher B W H, Churchill H O H, Yang Y, Jarillo-Herrero P 2014 *Nat. Nano.* **9** 262
[43] Williams J R, DiCarlo L, Marcus C M 2007 *Science* **317** 638
[44] Lemme M C, Koppens F H L, Falk A L, Rudner M S, Park H, Levitov L S, Marcus C M 2011 *Nano Lett.* **11** 4134
[45] Pospischil A, Furchi M M, Mueller T 2014 *Nat. Nano.* **9** 257
[46] Ross J S, Klement P, Jones A M, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, *et al.* 2014 *Nat. Nano.* **9** 268
[47] Buscema M, Groenendijk D J, Steele G A, van der Zant H S J, Castellanos-Gomez A 2014 *Nat. Commun.* **5** 4651
[48] Zhang Y J, Oka T, Suzuki R, Ye J T, Iwasa Y 2014 *Science* **344** 725
[49] Groenendijk D J, Buscema M, Steele G A, de Vasconcellos S M, Bratschitsch R, van der Zant H S J, Castellanos-Gomez A 2014 *Nano Lett.* **14** 5846
[50] Li D, Wang B, Chen M, Zhou J, Zhang Z 2017 *Small* **13** 1603726
[51] Chen P, Zhang T T, Zhang J, Xiang J, Yu H, Wu S, Lu X, Wang G, Wen F, Liu Z, Yang R, Shi D, Zhang G 2016 *Nanoscale* **8** 3254
[52] Li D, Chen M, Sun Z, Yu P, Liu Z, Ajayan P M, Zhang Z 2017 *Nat. Nano.* **12** 901

[53] Jariwala D, Sangwan V K, Wu C C, Prabhumirashi P L, Geier M L, Marks T J, Lauhon L J, Hersam M C 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 18076
[54] Zhang E Z, Wang W Y, Zhang C, Jin Y B, Zhu G D, Sun Q Q, Zhang D W, Zhou P, Xiu F X 2015 *ACS Nano* **9** 612
[55] Myung S, Park J, Lee H, Kim K S, Hong S 2010 *Adv. Mater.* **22** 2045
[56] Bertolazzi S, Krasnozhon D, Kis A 2013 *ACS Nano* **7** 3246

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

Novel p-n junctions based on ambipolar two-dimensional crystals*

Zhang Zeng-Xing† Li Dong

(*Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

(Received 8 July 2017; revised manuscript received 9 August 2017)

Abstract

Two-dimensional (2D) materials have a unique crystal structure and excellent properties, which renders it possible to be used to construct novel artificial nanostructures and design novel nanodevices, thereby achieving a breakthrough in the semiconductor field. In this review paper, the basic behaviors of the ambipolar 2D crystals and the fabrication method of the van der Waals heterostructures are first introduced. We mainly summarize the applications of the ambipolar 2D crystals for novel electrical-field-tunable 2D p-n junctions and p-n heterojunctions (field-effect p-n heterojunction transistor) and non-volatile storable p-n junctions, and other aspects of the relevant structural design, electronic and optoelectronic properties. Then we further introduce their potential applications of logic rectifiers, field-effect optoelectronic transistors, multi-mode non-volatile memories, rectifier memories, optoelectronic memories, photovoltaics, etc. Finally, we provide an outlook of the future possible studies of this new type of p-n junctions in the relevant fields.

Keywords: two-dimensional crystals, p-n junction, van der Waals heterostructure, electronic and optoelectronic property

PACS: 73.40.Lq, 85.30.–z, 73.63.–b, 85.60.–q **DOI:** 10.7498/aps.66.217302

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant Nos. 16ZR1439400, 17ZR1447700).

† Corresponding author. E-mail: zhangzx@tongji.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究

黎栋栋　周武

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials

Li Dong-Dong　Zhou Wu

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 217303 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.217303
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217303
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 h-BN/Graphene 结构稳定性及其掺杂特性的第一性原理研究
First-principles study on the structure stability and doping performance of double layer h-BN/Graphene
物理学报.2016, 65(13): 136101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136101

多晶石墨烯拉伸断裂行为的分子动力学模拟
Molecular dynamics study of the tensile mechanical properties of polycrystalline graphene
物理学报.2016, 65(11): 116101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116101

含单排线缺陷锯齿型石墨烯纳米带的电磁性质
Electromagnetic properties of zigzag graphene nanoribbons with single-row line defect
物理学报.2016, 65(1): 016101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.016101

多层石墨烯的表面起伏的分子动力学模拟
Ripples of multilayer graphenes：a molecular dynamics study
物理学报.2014, 63(8): 086102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.086102

外来原子替代碳的氟化石墨烯的磁性和电子性质
Magnetic and electronic properties of fluorographene sheet with foreign atom substitutions
物理学报.2014, 63(4): 046102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.046102

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

二维原子晶体的低电压扫描透射电子显微学研究*

黎栋栋[1)2)] 周武[1)2)†]

1) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

2) (中国科学院大学, 中国科学院真空物理重点实验室, 北京 100049)

(2017 年 7 月 30 日收到; 2017 年 9 月 16 日收到修改稿)

二维原子晶体材料, 如石墨烯和过渡金属硫族化合物等, 具有不同于其块体的独特性能, 有望在二维半导体器件中得到广泛应用. 晶体中的结构缺陷对材料的物理化学性能有直接的影响, 因此研究结构缺陷和局域物性之间的关联是当前二维原子晶体研究中的重要内容, 需要高空间分辨率的结构研究手段. 由于绝大部分二维原子晶体在高能量高剂量的电子束辐照下容易发生结构损伤, 利用电子显微方法对二维原子晶体缺陷的研究面临诸多挑战. 低电压球差校正扫描透射电子显微 (STEM) 技术的发展, 一个主要目标就是希望在不损伤结构的前提下对二维原子晶体的本征结构缺陷进行研究. 在 STEM 下, 多种不同的信号能够被同步采集, 包括原子序数衬度高分辨像和电子能量损失谱等, 是表征二维原子晶体缺陷的有力工具, 不但能对材料的本征结构进行单原子尺度的成像和能谱分析, 还能记录材料结构的动态变化. 通过调节电子束加速电压和电子辐照剂量, 扫描透射电子显微镜也可以作为电子刻蚀二维原子晶体材料的平台, 用于加工新型纳米结构以及探索新型二维原子晶体的原位制备. 本综述主要以本课题组在石墨烯和二维过渡金属硫族化合物体系的研究为例, 介绍低电压扫描透射电子显微学在二维原子晶体材料研究中的实际应用.

关键词: 二维原子晶体, 扫描透射电子显微学, 低电压, 缺陷操控

PACS: 73.90.+f, 68.37.Ma, 61.48.Gh, 71.55.–i **DOI:** 10.7498/aps.66.217303

1 引 言

石墨烯是由碳原子以六角形蜂巢结构排列构成的单原子层二维晶体材料, 具有高强度、高热导率以及超高载流子迁移率等特点. 自从 2004 年 Novoselov 和 Geim 用机械剥离法成功从石墨中分离出石墨烯以来[1], 多种二维原子晶体材料相继被发现和研究, 如六方氮化硼 (h-BN)、过渡金属硫族化合物 (TMDs)、IVA 族烯 (Xenes) 等[2]. 这些二维材料具有不同于其所对应的层状块体材料的特殊性质, 在半导体器件、微型传感器、柔性电子显示屏等领域有巨大的潜在应用价值[3]. 其中, 二维 TMDs 化学式表示为 MX_2, M 为过渡族金属 (Mo, W), X 为 VIA 族元素 (S, Se, Te). TMDs 单层晶体结构包含三层原子: 一层金属原子 M 夹在两层 X 原子中间, 形成三明治结构. 与石墨烯相比, TMDs 电子能带具有带隙, 是天然的半导体材料. 特别是当 TMDs 从块体减薄到单层时, 电子结构由间接带隙转变为直接带隙, 相应的光学性质也会发生较大的变化, 因此在光电子器件中有很重要的应用. 此外, 通过化学掺杂、异质结构构建以及结构缺陷调控等方法可以进一步对二维材料的能带结构进行调控, 以丰富其物理化学性质, 满足不同应用的要求. 因此在原子尺度对二维材料, 特别是其中的结构缺陷、掺杂原子、界面、边缘结构等进行精细表征, 并研究原子结构和局域物理性质之间的本征联系, 成为当前二维材料研究的重要内容.

电子显微学方法是在原子尺度研究材料结构

* 国家自然科学基金 (批准号: 51622211) 和中国科学院率先行动“百人计划”资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wuzhou@ucas.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

的最重要的实验手段之一. 传统的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)利用平行电子束照射样品, 通过透射束和衍射束的干涉形成相位衬度高分辨像. HRTEM虽然可以实现原子分辨, 但是其图像衬度对实验条件以及样品厚度等众多因素都极其敏感, 图像中所观察到的晶格条纹不能直接与样品中的原子位置相对应, 也无法通过图像衬度直接鉴别原子种类, 必须通过与图像模拟进行定量比较才能对图像进行解析, 因此图像的解读并不直观.

扫描透射电子显微镜(STEM)利用会聚电子束照射样品, 通过移动电子束斑的位置在样品上逐点扫描成像, 图像的分辨率可认为是由电子束斑的大小决定. 在STEM模式下可以使用多种不同的电子探测器来同步进行图像或者谱学信号的采集. 对于二维材料的研究, 使用得最为广泛的成像模式是STEM的环形暗场像(ADF像). STEM-ADF像克服了HRTEM成像的不足, 通过采集与原子发生高角度散射的电子束, 形成与原子序数相关的非相干像, 可以直观地对样品原子结构和成分进行分析. STEM-ADF根据位于样品下方环形探测器收集角度的不同可以分为高角度环形暗场(HAADF)像和中角度环形暗场(MAADF)像. HAADF通过收集高角度卢瑟福散射电子成像, 其衬度近似与原子序数z平方成正比, 是STEM中常用的成像模式. MAADF的收集角比HAADF小, 通过采集(相对)较低散射角度的电子以增强轻元素成像时的信噪比, 被广泛应用于二维材料的单原子成像, 在特定实验条件下其图像衬度正比于$z^{1.64}$[4]. 此外, 从ADF探测器中间穿过的电子可以同时用于电子能量损失谱(EELS)分析, 在通过ADF图像得到结构信息的同时通过EELS得到成分和化学键等的信息, 两者的同步采集可以帮助实现对样品在原子尺度的全面分析.

本综述主要以我们课题组在石墨烯和二维TMDs体系的研究为例, 介绍低电压球差校正扫描透射电子显微学在二维原子晶体材料研究中的实际应用, 特别是STEM-ADF像和EELS相结合对二维原子晶体材料中的结构缺陷在单原子尺度进行分析, 以及利用电子束和材料的相互作用来对材料的结构进行可控调制. 低电压球差校正STEM技术的应用将帮助我们理解新型二维材料中结构与物性之间的本征联系, 帮助开发缺陷工程的方法应用于对材料物性的调控, 并将促进新型二维材料的探索.

2 二维材料的结构研究对STEM技术所提的要求

二维晶体材料对电子辐照非常敏感, 高能电子可以与晶格中的原子碰撞, 轰击掉原子形成空位或者使原子电离. 为了尽可能避免辐照损伤对材料结构的破坏而形成不真实的结构图像, 尤其是减小电子束将原子直接轰击出样品而造成的结构损伤(knock-on damage), 这就要求二维材料的电镜研究需要将电子束的能量调整至小于撞击掉原子所需的临界能量, 即要求使用较低的加速电压(30—100 kV). 例如, 二维氮化硼造成辐照损伤的临界值为78 kV[4], 完整的石墨烯晶格的辐照损伤临界值约为80 kV[5], 因此二维材料的电镜研究通常采用60 kV的低加速电压来避免对材料的辐照损伤. 但是需要指出的是, 这一辐照损伤的加速电压临界值只考虑电子束将原子直接轰击出样品而造成的结构损伤, 对于电子束使原子电离而造成的结构损伤(ionization damage)并不适用, 而且后者会随着电子束能量的降低而增加, 成为二维半导体或者绝缘体材料在低电压电镜实验中最主要的损伤机理. 此外, 该加速电压临界值和材料中化学键合的强度直接相关. 例如, 同样是碳元素, 利用60 kV的电子束对无缺陷的单层石墨烯晶格进行长时间成像不会损伤其结构, 但是同样能量的电子束却很容易对石墨烯边缘、晶界等缺陷位以及富勒烯等结构造成结构破坏[6]. 在具体的实验中需要根据材料的特性和主要损伤机理对电镜的加速电压进行选择.

低加速电压的使用减弱了电子束对二维材料的辐照损伤, 但同时由于电子的波长变长, 不可避免地造成分辨率的降低. 因此要想在低电压条件下也能达到原子级空间分辨率, 就需要更好地去修正STEM中会聚镜所诱发的像差. 传统的200 kV或者300 kV电镜只需要对三阶像差(球差)进行修正就可以很容易地实现原子分辨率. 但是在60 kV甚至更低的加速电压下, 需要对STEM会聚镜的高阶(四阶及五阶)像差也进行精确测量并尽可能修正及补偿, 才能实现类似的空间分辨率. 这一目标的实现依赖于新一代球差校正器的开发[7]. 通过对高

阶像差的校正, 可以有效地减小电子束斑尺寸, 增大束流, 从而提高电镜的空间分辨率、图像信噪比以及分析灵敏度.

电磁透镜的色差是继几何像差之后影响STEM空间分辨率的主要因素, 在低电压电镜中影响更加显著[8]. 考虑到当前大部分电镜透镜系统的色差系数(C_c)基本接近, 色差对空间分辨率的影响主要取决于电子束的能量色散(ΔE), 其对STEM电子束斑尺寸的影响可以写作$d_{\rm chrom} = 0.5 \times (\lambda C_c \Delta E/E_0)^{0.5}$, 其中$E_0$为电镜的加速电压. 我们此前的计算表明[9], 在60 kV且配备冷场发射电子枪(CFEG, $\Delta E = 0.3$ eV)的电镜上, 当电镜的高阶像差能够有效修正及补偿时, 色差带来的影响已经成为STEM束斑大小及空间分辨率的限制因素, 使得电子束斑的尺寸不小于0.1 nm. 因此, 对于配备常规肖特基场发射电子枪(FEG, $\Delta E = 0.7$ eV)的球差校正STEM, 色差对电子束斑尺寸的影响将会更大, 使得在低电压下实现原子分辨率就变得更加困难, 需要借助电子单色仪将电子束的能量色散减小方能实现对二维材料尤其是石墨烯的原子尺度清晰成像. 最新一代的电子能量单色仪已经能将电子束的能量色散降低到10 meV量级, 不仅能够帮助提高低电压STEM的空间分辨率, 还为研究超高能量分辨率EELS技术提供了全新的机会[10].

二维材料的电子辐照损伤不仅与电子束的能量有关, 还与电子剂量有关. 对于大部分二维原子晶体样品, 即使在低电压条件下成像, 长时间高剂量的电子辐照也会损伤结构. 为了避免电子束长时间照射对样品的损伤, 需要减小束斑在每个像素点的驻留时间, 快速扫过样品表面. 但是由于电子束的驻留时间短, 收集到的信号弱, 如何提高信噪比是需要解决的问题.

一个有效的解决方法是通过快速扫描一系列的图像, 再通过数字图像的处理提高信噪比. 电子束斑快速扫描过一遍之后, 返回起始位置再重新扫描一遍样品, 重复此过程可以在相同区域得到一系列的图像. 这种少量多次的扫描方式可以有效地降低电子束对样品的损伤. 系列扫描成像时, 因为在扫描过程中样品可能发生漂移以及扫描线圈不能做到绝对稳定, 所得到的图像并不能简单叠加, 需要对图像的变形进行修正. 图像刚体相互关联的方法, 可以修正图像之间的刚体位移, 但图像中的低频率扭曲需要用非刚体关联的方法修正[11,12]. 显微图像处理技术的发展有助于修正图像采集过程中的假象, 还原真实结构信息. 此外, 对图像关联叠加可以在同样的电子剂量下有效地提高图像的信噪比, 实现单原子灵敏度的定量成像, 并可提高原子位置的测量精度[9]. 需要指出的是, 原子位置测量精度与空间分辨率是不同的概念. 传统HRTEM成像利用高斯拟合的方法可以将原子的位置定位提高到5 pm的精度[13,14], 在STEM中应用系列成像结合图像处理的方法有望将原子位置的测量精度提高到亚皮米量级[15]. 提高电镜图像的精度有助于实现对二维材料中结构缺陷所诱发的应变场的精确分析, 为研究局域应变对材料物理性质的影响提供新的实验手段.

二维原子晶体的结构缺陷研究离不开对显微图像的定量分析. 结合定量的STEM-ADF图像模拟和实验图像的衬度分析, 不仅可以揭示一些复杂缺陷的原子排布, 还可以在单原子尺度获取化学成分信息. 这样的定量STEM-ADF像分析最早被用于对单原子层二维材料(h-BN)的逐个原子化学分析[4]. 将此方法进一步拓展, 可用于分析多原子层的二维材料中掺杂原子的空间分布及掺杂浓度的定量, 并可用于对双层MoS_2中掺杂Se原子的逐层分析[16]. 相比于传统的基于能谱学的化学成分分析方法, 利用定量的STEM-ADF像对二维材料进行原子尺度化学成分分析可以将实验所需的电子剂量降低3—5个数量级, 同时可以将化学分析的灵敏度提高到单原子级别, 对于二维材料的结构研究有重要的意义.

除了充分利用定量STEM-ADF像的优势, 还可以将STEM-ADF像与EELS谱同步采集, 构成EELS能谱像(SI). 这样的数据保存了STEM-ADF图像中每个像素点的EELS谱, 包含丰富的结构、成分、化学键合、电子结构、光学吸收特性等信息. 例如, 通过对STEM-EELS能谱像的处理分析, 可以利用不同元素的EELS特征边形成原子分辨率的化学元素空间分布像[17,18], 也可以利用低能量损失区的价电子能量损失谱(VEELS)对样品的局域介电常数、光学吸收特性等进行分析, 并和包含在STEM-ADF像中的结构信息一一对应. 在低加速电压下, 较慢的电子与样品之间的相互作用更强(即散射截面更大), 这可以有效地增加每个原子所产生的散射信号, 并且可以提高EELS信号的局域

性, 帮助提高能谱分析的空间分辨率及灵敏度, 可以实现对单个原子的能谱分析.

除特别说明之外, 本文中的STEM-ADF像和EELS谱均采集于美国Nion公司生产的UltraSTEM-100专用STEM. 该电镜配备了冷场发射枪、最高可消除5阶像差的球差矫正器、Gatan Enfina电子能量损失谱仪、超高真空样品腔以及超高稳定性的样品台. 其中, 涉及石墨烯及MoS_2相关的实验均在60 kV加速电压下进行, 其余实验在100 kV加速电压下开展. 在实验数据采集之前, 电镜的高阶像差均经过精密测量和校正, 从而保证在低加速电压下仍然能实现原子级的空间分辨率.

3 低电压STEM技术用于研究二维材料的本征结构

3.1 石墨烯中单个杂质原子的化学键合及带间激发

硅原子是化学气相沉积(CVD)法合成的石墨烯中最常见的杂质, 它在石墨烯晶格内的分布会直接影响石墨烯的电子输运性质. 此外, 在我们早期的研究中, 石墨烯晶格中的单个硅原子也提供了一个非常好的模型体系用来测试我们所发展的低电压球差校正STEM技术的分析极限.

杂质原子在晶体中的键合方式直接影响到材料的局域电子结构. 为了研究杂质硅原子对石墨烯局域电子结构的影响, 需要知道硅原子在石墨烯晶格中的原子构型以及硅原子和周围碳原子的成键方式. 图1通过低电压球差校正STEM-ADF成像方式直接观察到单个硅原子在石墨烯晶格内的三配位和四配位的构型, 这是硅原子在石墨烯晶格内最常见的两种构型, 分别取代一个碳原子和两个碳原子. 这两种硅原子的化学键合方式可以进一步通过电子能量损失谱的近边精细结构(ELNES)来分析. 但将ELNES技术应用到单原子尺度对于电镜实验却是很大的挑战. 传统高电子剂量EELS测量会破坏石墨烯的结构, 无法实现单原子键合的分析. 通过优化低电压球差校正STEM技术, 结合低电子剂量的能谱成像技术, 成功得到了三配位取代和四配位取代的两种硅原子的ELNES谱. 两种硅原子的ELNES谱如图1(b)所示. 其中, 三配位硅原子的L峰(2p向3d跃迁)在105 eV处有明显的峰, 与SiC的ELNES谱线相似, 据此可以推测三配位硅采用与SiC一样的sp^3杂化方式成键, 与碳原子不在一个平面内[19]. 四配位硅原子与三配位的硅原子相比, L峰整体的信号强度有所降低, 尤其是

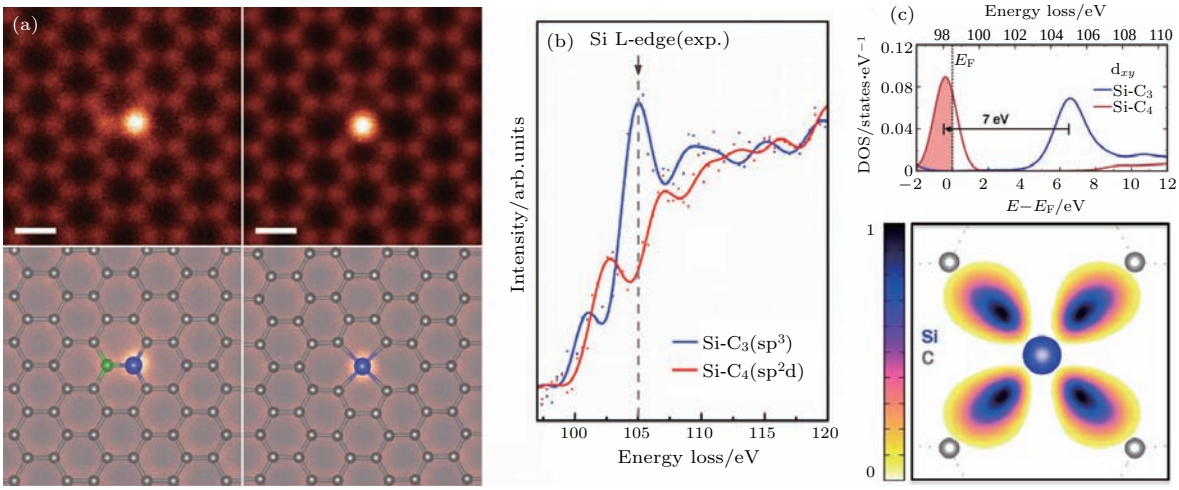


图1 石墨烯中单个硅原子化学键合方式的STEM实验分析[19] (a) STEM-ADF实验图像(上)及对应的结构模型示意图(下)显示石墨烯晶格中的单个硅原子存在三配位和四配位两种构型, 蓝色小球代表硅原子, 绿色小球代表氮原子; 棕色小球代表碳原子; (b) 从三配位(蓝色曲线)及四配位(红色曲线)硅原子处分别采集的Si的L峰STEM-EELS谱; (c) 密度泛函理论计算给出的四配位硅原子$3d_{xy}$轨道态密度以及$3d_{xy}$电子密度空间分布图

Fig. 1. Direct measurement of chemical bonding from individual Si impurity in graphene[19]: (a) STEM-ADF images (upper panel) and the corresponding structural models (lower panel) of three-fold and four-fold coordinated Si atoms in graphene lattice (blue: Si, green: N, brown: C); (b) STEM-EELS spectra of Si L-edge from three- and four-fold coordinated Si in graphene; (c) density of states of $3d_{xy}$ orbital and the distribution of $3d_{xy}$ electron density for the fourfold coordinated Si.

在105 eV没有观察到损失峰, 意味着硅的3d轨道被部分填充, 与s和p轨道发生了杂化, 推测是以sp^2d的杂化方式与四个碳原子成键. 通过EELS的实验数据所判断的硅原子的这两种成键方式也进一步被密度泛函理论的计算结果所支持[19]. 如图1 (c)所示, 对于四配位的硅原子, 其$3d_{xy}$轨道降低至费米能级以下, 部分被占据, 并且相应的电子态密度沿着与4个碳原子成键的方向空间分布, 与sp^2d杂化相符合. 这一工作从实验和理论上首次证实了石墨烯晶格内三配位的硅原子采取三维的sp^3键合方式, 而四配位的硅原子采取的是较为少见的平面sp^2d杂化方式.

EELS中小于50 eV的低能量损失区域又称为VEELS, 包含有材料光学特征的重要信息, 可以用于测量材料的能带带隙、等离子振荡模式、光学吸收等. 传统电镜理论认为价电子激发的离域效应会限制VEELS成像的空间分辨率在纳米尺度, 无法测量到单个原子对材料光学特性的影响. 然而利用低电压STEM下的价电子能谱成像技术, 我们实现了单原子尺度上材料光学特征的直接测量, 并意外地观测到石墨烯晶格内的取代型硅原子在亚纳米尺度上对石墨烯的能带间单电子激发的增强效应. 图2给出了同步采集的石墨烯晶格中硅原子的STEM-ADF图像和"π + σ等离激元"图像(11—18 eV). 通过对比STEM-ADF像和VEELS能谱像的信号强度, 发现硅原子缺陷在(0.43 ± 0.05) nm的范围内增强了石墨烯"π + σ等离激元"图像的信号, 如图2 (c)所示. 这意味着硅原子可以在太赫兹的范围内对石墨烯的等离激元起到增强作用[20], 类似于单原子天线, 通过控制硅原子在石墨烯晶格中的排列有望制造出原子尺寸的光电和等离激元器件.

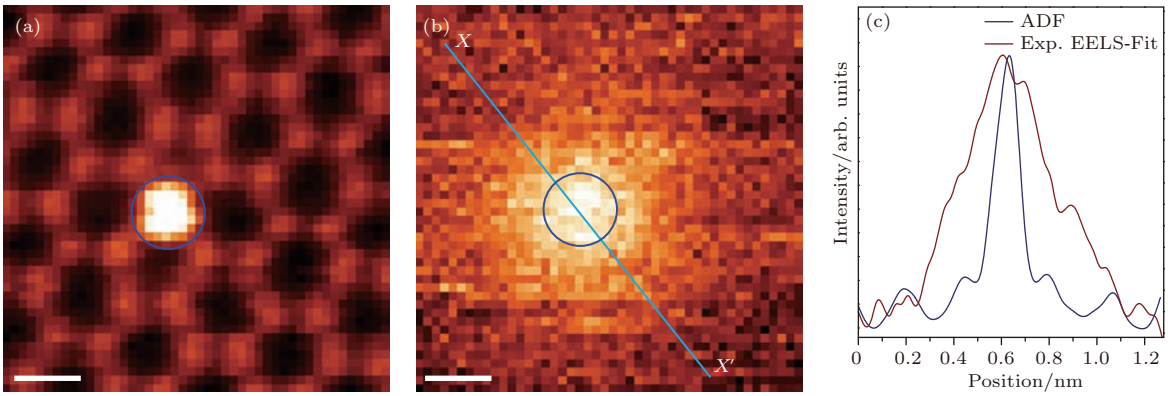


图2 石墨烯中单个硅原子的带间激发特性的STEM价电子能谱成像测量(标尺: 0.2 nm)[20] (a) 石墨烯中的硅原子的STEM-ADF像; (b) 对应的STEM价电子能谱11—18 eV能量过滤像; (c) STEM-ADF像和价电子能谱过滤像强度沿(b)图中直线方向的分布

Fig. 2. Measurement of STEM VEELS from a single silicon atom in graphene[20]: (a) STEM-ADF image of monolayer graphene with a single substitutional silicon atom; (b) the 11–18 eV energy filtered image of STEM VEELS; (c) line profile of ADF and VEELS signals along the straight line in (b). Scale bars: 0.2 nm.

3.2 双层石墨烯堆垛畴界的原子结构及其产生的一维应变通道

双层石墨烯由于具有带隙可调的特点, 有望应用于光电器件. 利用透射电镜的倾转暗场像对CVD生长的双层石墨烯进行表征, 我们研究组[21]以及康奈尔大学Park研究组[22]均发现在双层石墨烯样品中会存在两类畴域, 分别对应于两层石墨烯之间沿着$\pm 1/3[110]$晶向发生了特定的平移, 即AB堆垛和AC堆垛(也常写为BA堆垛). 这两类堆垛畴域之间会形成双层石墨烯的堆垛畴界, 畴界宽度约为10 nm[21]. 在单层石墨烯中, 晶界的存在会影响石墨烯的力学和电子输运性能. 然而, 实验发现双层石墨烯堆垛畴界并不会严重影响电子输运性能, 这一点不同于石墨烯晶界. 为了理解双层石墨烯堆垛畴界对石墨烯物性的影响, 需要通过显微分析方法确定其原子结构. 为了直接观察到堆垛畴界处碳原子的排列, 使用低电压的STEM-ADF像对石墨烯堆垛畴界结构进行研究. 图3 (a)给出双层石墨烯从AB向AC结构过渡区域的STEM-ADF实验图像. 其中电镜图像的左右两边分别可以观察到规则的AB(AC)堆垛的双层石墨烯结构, 如图3 (b)所示, 图中较亮的原子位

为两个碳原子的重合位置, 较暗的位置对应于单个碳原子. STEM-ADF 像显示 AC/AB 堆垛畴界并非原子尺度锐利的界面, 而是在规则的 AB(AC) 堆垛畴域之间呈现一个大约 10 nm 宽的过渡区域 (图 3 (a) 中红线所框区域), 可以清晰地观察到渐变的莫尔条纹, 意味着在 AC/AB 堆垛畴界处两层石墨烯之间存在渐变的错排. 通过对大量样品的系统分析, 发现双层石墨烯中的堆垛畴界可以分成两类: 1) 平行于石墨烯 zigzag 方向的畴界以及 2) 平行于石墨烯 armchair 方向的畴界. 将 STEM-ADF 像所观察到的原子结构和分子动力学模拟研究相结合 (图 3 (c)), 发现堆垛畴界其实是由应力所引起的石墨烯褶皱形成, 其中平行于石墨烯 zigzag 方向的畴界主要是由于沿着 [110] 方向的轴向拉应力或者压应力所诱发, 而平行于石墨烯 armchair 方向的堆垛畴界则是由平行于 [110] 方向的切应力所诱发. 而轴向应力和切应力的组合则会产生更为普遍的、不沿着特定晶向分布的 AC/AB 堆垛畴界. 这个工作通过电镜实验和理论研究相结合, 首次从原子尺度解析了双层石墨烯堆垛畴界的原子结构并揭示了其作为一维应变通道的本质. 双层石墨烯堆垛畴界引起的应变有望作为石墨烯能带调控的一种途径 [21].

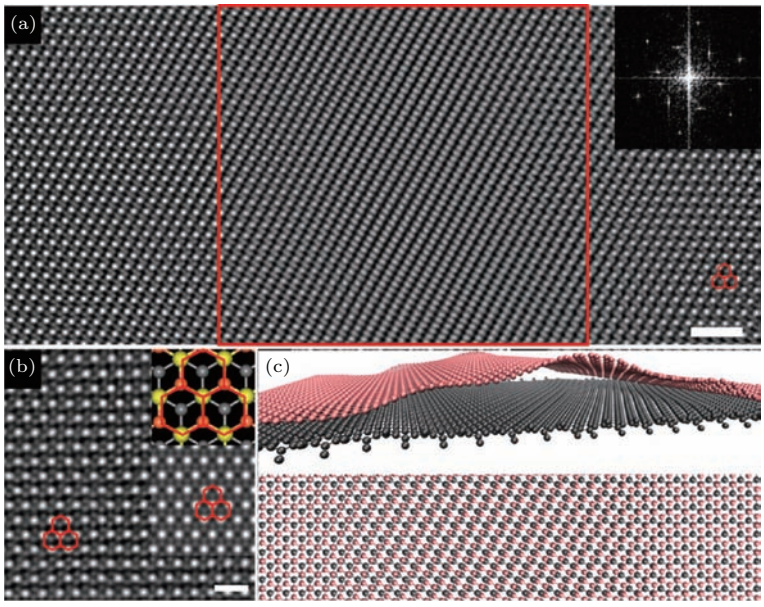


图 3 双层石墨烯 AB/AC 堆垛畴界的原子结构解析 [21] (a) 双层石墨烯由 AB 到 AC 堆垛转变的 STEM-ADF 图像, 堆垛畴界在红框内; (b) 完整 AB 堆垛的双层石墨烯的 STEM-ADF 像及其结构示意图 (右上角); (c) 分子动力学优化的含有褶皱的三维堆垛畴界模型; 标尺: 1 nm

Fig. 3. Atomic structure of the AB/AC stacking boundaries in bilayer graphene [21]: (a) STEM-ADF image showing the transition from AB to AC stacking, the stacking boundary region is highlighted by the red rectangle; (b) STEM-ADF image of perfect AB stacking bilayer graphene and the corresponding structural model (upper inset); (c) three-dimensional structural model of AC/AB stacking boundaries optimized by molecular dynamics calculations. Scale bars: 1 nm.

3.3 二维半导体异质结构界面的原子尺度研究

异质结构被广泛应用在现代半导体工业, 用于制造晶体管和光伏材料. 二维半导体材料的面内异质结构可以用于构筑新型的二维 p-n 结, 可以作为设计二维半导体器件的基本结构单元. 通过低温可控 CVD 方法, 我们与美国莱斯大学 Pulickel Ajayan 教授研究组合作, 成功制备出了单层 WS_2/MoS_2 面内异质结, 并且在 WS_2 和 MoS_2 平面异质结界面处观察到了超强的光致发光效应, 为该类型二维半导体异质结在纳米光电子器件中的应用奠定了基础 [23]. 对于由两种不同的二维半导体材料组成的二维异质界面, 其物理特性不光取决于异质界面两侧的晶格结构的变化, 还取决于化学组成成分的转变, 即界面的化学锐利程度. 低电压 STEM-ADF 像可以很好地用于研究二维半导体异质界面的结构和化学成分变化,

可以实现单原子分辨率及化学分析的灵敏度. 如图4所示, 在我们所生长的高质量单层WS_2/MoS_2面内异质结(图4(a)和图4(b))中, STEM-ADF像(图4(c)和图4(d))显示WS_2与MoS_2形成了一个原子级平整的异质结构界面. 通过原子分辨率的图像可以直接解析界面两侧的晶体结构和取向, 并且依靠图像的原子序数衬度, 可以清晰地从图像中区分W原子和Mo原子. 通过STEM-ADF像的分析, 我们发现WS_2和MoS_2的晶格在界面处没有发生明显变化, 界面两侧的晶体学取向也完全相同, 可以分别沿着zigzag(图4(c))和armchair(图4(d))方向形成异质共格晶体界面. 这一共格界面意味着WS_2在MoS_2的两种特征边缘都可以形成外延生长. 此外, 我们发现沿着zigzag方向, WS_2和MoS_2可以形成原子级锐利的异质界面, 化学成分在单原子列上发生突变; 然而沿着armchair方向通常会在界面处观察到更多的化学扩散, 扩散宽度为1—3个晶胞[23]. 由于MoS_2的armchair边缘相对于zigzag边缘较不稳定, 形成时缺陷较多, 因而在WS_2沿着MoS_2边缘外延生长时W原子会占据MoS_2边缘处的缺陷位, 从而造成更多的化学扩散. WS_2/MoS_2异质界面平整、共格、高纯度的特点可以为研究二维异质界面耦合效应提供一个理想平台. 低电压STEM-ADF成像方法还可以进一步用于研究类似的二维平面异质结构和垂直异质结构, 并且和超高能量分辨率STEM-EELS相结合, 可以用于研究界面的化学扩散和晶格畸变等对能带结构的影响. 这将是我们今后的一个重要研究课题, 可以很好地在我们新装备的Nion低电压单色仪球差校正STEM上开展.

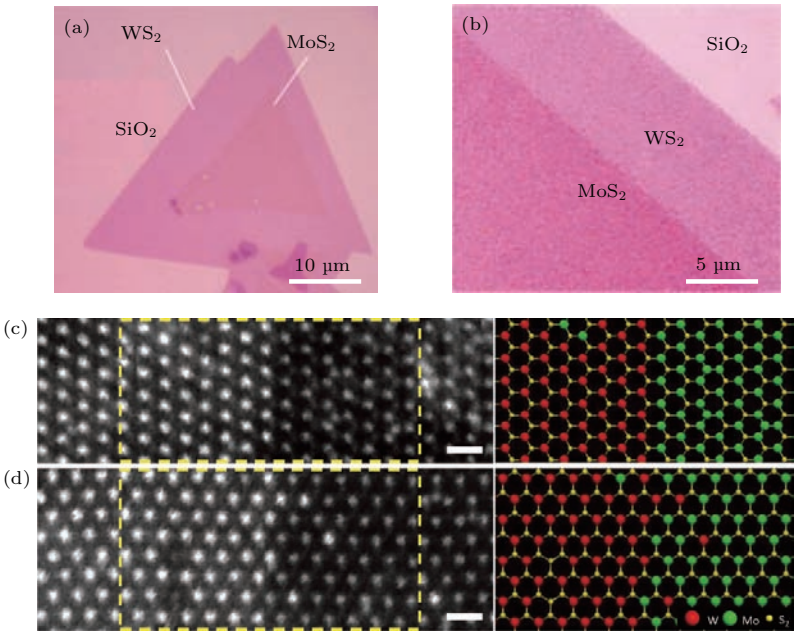


图4 平面内单层WS_2/MoS_2异质结构[23] (a), (b) CVD法生长的高质量平面内单层WS_2/MoS_2异质结构的光学图像; (c), (d) WS_2/MoS_2界面沿着(c) zigzag方向和(d) armchair方向的STEM-ADF像; 右边的原子结构模型与左边图像中矩形区域内的结构对应, 标尺: 0.5 nm

Fig. 4. Monolayer WS_2/MoS_2 in-plane heterojunctions[23]: (a), (b) Optical images of the WS_2/MoS_2 in-plane heterojunctions grown by CVD method; (c), (d) STEM-ADF images of the WS_2/MoS_2 interfaces along the (c) zigzag and (d) armchair directions. The atomic models on the right correspond to the structure in the rectangular regions. Scale bars: 0.5 nm.

3.4 二维半导体MoS_2单层中的本征缺陷和化学掺杂

晶格缺陷对二维半导体材料的电子结构和输运性能有很大的影响, 因此系统地研究二维材料中的本征结构缺陷的精细原子构型及其对应的电子结构是这类新材料研究的重要课题. 利用单原子分辨率的低电压STEM-ADF成像技术, 我们对CVD方法生长的单层MoS_2进行了系统的研究, 揭示了二维MoS_2晶体中六种常见的点缺陷, 包括单硫空位(V_S)、双硫空位(V_{S2})、MoS3空位(V_{MoS3})、MoS6空位(V_{MoS6})以及Mo和S2反位缺陷(Mo取

代S_2(Mo_{S2})以及S2取代Mo($S2_{Mo}$)). 这些常见点缺陷的STEM-ADF像如图5所示. 其中V_S和V_{S2}是CVD生长MoS_2中最常观测到的点缺陷[24], 这一结论在后续利用STEM-ADF成像对MoS_2点缺陷的统计研究中也得到了进一步的确认[25]. 本征点缺陷的存在会改变材料的局域电子能带结构, 在能隙中引入新的能级, 从而影响材料的电子输运性质. 例如硫空位被认为是MoS_2晶体n型半导体属性的来源. 对这些主要点缺陷的实验观察确认了它们的精细原子构型, 从而为从理论上预测它们对材料物性的影响提供了实验基础.

除了点缺陷之外, CVD生长的MoS_2单层晶体中会存在各种晶界. 此前石墨烯体系的研究已经表明, 晶界的原子构型对晶界的载流子输运有很大的影响. 在石墨烯中, 晶界主要是由碳的5元环和7元环(5|7)组成的位错核心构成. MoS_2晶格中由于存在两种原子, 而且是三层原子构成的三明治结构, 其晶界结构会更为复杂[26]. 利用STEM-ADF像, 我们首次观察到单层MoS_2晶界位错核心的精细原子构型, 包括5|7元环、6|8元环和4|6元环构成的旋转晶界(图6(a)—(e)), 以及主要由4元环构成的60°晶界(又称为镜面棗晶晶界MTB), 如图6(f)—(h)所示[24,27]. 其中, 构成60°晶界的4元环有两种连接方式, 包括共享S_2顶点的4|4P构型(图6(g))和共享Mo—S键的4|4E构型(图6(h)), 并且可以通过引入8元环构筑晶界的台阶, 改变60°晶界的走向[24]. 利用电镜实验所确定的晶界结构, 通过第一性原理计算预测了60°晶界的电子结构, 发现这两种60°晶界均表现为金属性, 对沿着晶界方向的载流子输运会起到增强作用[24].

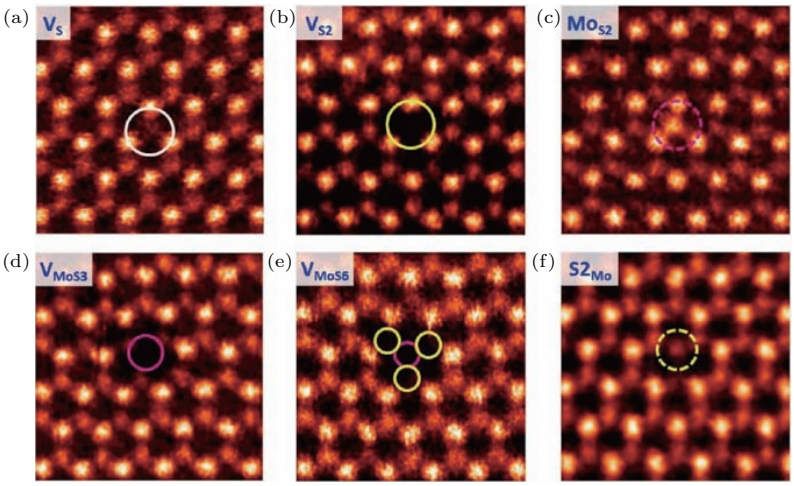


图5 单层MoS_2晶体中典型点缺陷的STEM-ADF像[24] (a)—(f)依次是单硫空位(V_S)、双硫空位(V_{S2})、Mo取代S2反位缺陷(Mo_{S2})、MoS_3空位(V_{MoS3})、MoS6空位(V_{MoS6})、S2取代Mo反位缺陷($S2_{Mo}$)

Fig. 5. STEM-ADF images of intrinsic point defect in monolayer MoS_2[24]: (a)–(f) Mono-sulfur vacancy (V_S), di-sulfur vacancy (V_{S2}), anti-site defect with Mo replacing S_2 (Mo_{S2}), vacancy complex of Mo and three surrounding S atoms (V_{MoS3}), vacancy complex of Mo and three surrounding S pairs (V_{MoS6}), and anti-site defect with S_2 replacing Mo ($S2_{Mo}$).

化学掺杂是一种有效的控制半导体能带结构以及电子输运特性的方法. 在单层MoS_2中, 通过Se掺杂取代部分S原子, 可以实现对带隙的调控, 而且带隙的变化和Se的掺杂浓度呈线性关系. 对Se掺杂单层MoS_2中掺杂原子的空间分布以及掺杂浓度的研究, 有助于从原子尺度对MoS_2的能带进行更为精准的调控. 我们应用STEM-ADF像对CVD生长的Se掺杂单层MoS_2进行原子尺度的精细表征. 图7是Se掺杂单层MoS_2的STEM-ADF像和通过图像衬度的定量分析重构出的Se原子在MoS_2晶格中的分布. 因为STEM-ADF像的衬度与原子序数呈正相关, 通过分析原子的图像衬度并考虑已知的晶体结构, 利用计算机图像处理将不同原子按原子序数和所在位置分类, 重构出单层Se掺杂MoS_2的原子分布图, 并可以统计研究Se原子在晶格内的分布行为以及局域的掺杂浓度. 分析表明, Se掺杂只发生在S的晶格位, 而且在晶格中随机分布, 并不倾向于形成团簇. 在图7中, 通

过图像衬度的定量分析计算出单层MoS_2的Se掺杂浓度为12%, 从而可以利用宏观光学测量得到的带隙和掺杂浓度的关系估算出该区域对应于约1.79 eV的能带间隙[16]. 这个方法可以很方便地通过STEM-ADF像在较低的电子剂量下实现对二维半导体单层材料的掺杂浓度和局域能带间隙的实验测量, 为在原子尺度研究化学掺杂对二维半导体物性的调控提供了一种新的实验方法.

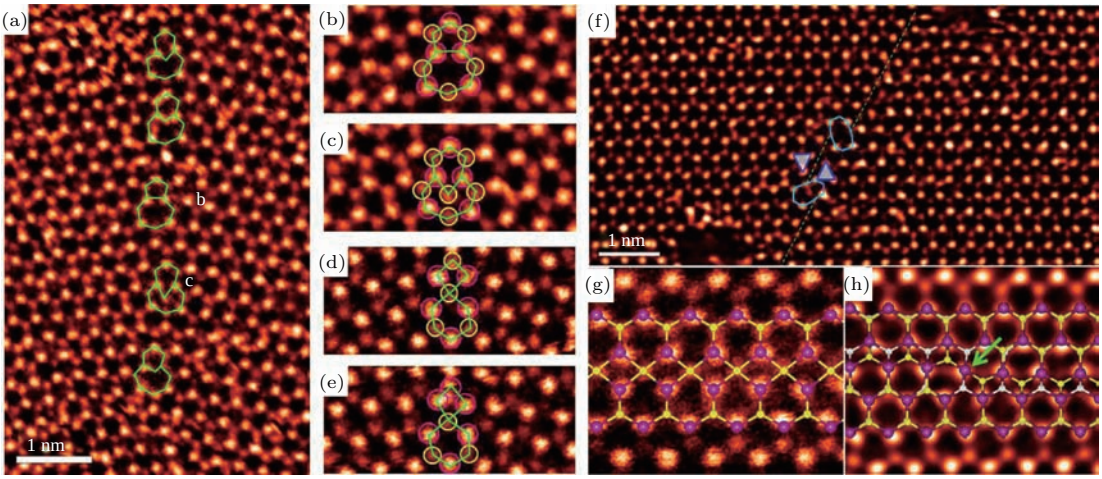


图6 单层MoS_2晶界的STEM-ADF像[24] (a)—(c) 18.5°晶界包含了5|7和6|8元环位错; (d), (e) 17.5°晶界包含了4|6元环未被Mo取代结构(d)以及被Mo原子取代结构(e); (f), (g) 4|4P型60°晶界以及结构模型; (h) 4|4E型60°晶界被四配位Mo原子连接

Fig. 6. STEM-ADF images of grain boundaries in monolayer MoS_2 [24]: (a)–(c) 18.5° grain boundary consisting of dislocations with five- and seven-fold rings (5|7) and six- and eight-fold rings (6|8); (d), (e) 17.5° grain boundary consisting of dislocations with four- and six-fold rings (4|6), either pristine (d) or with Mo-substitution (e); (f), (g) 4|4P type 60° grain boundary with the structural model overlaid; (h) a 4|4E type 60° grain boundary linked by 4-fold coordinated Mo atoms.

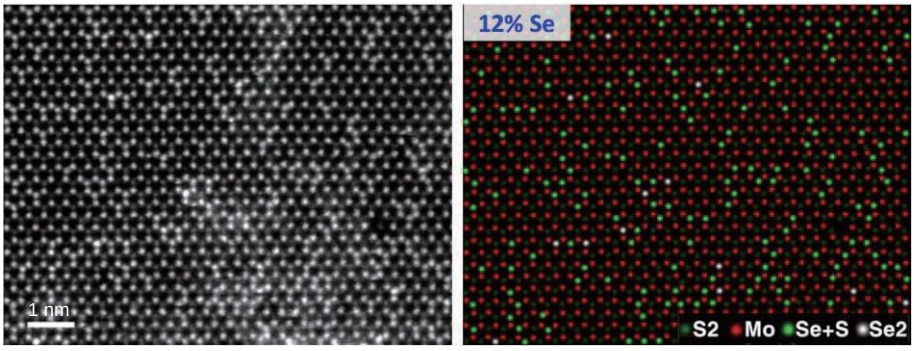


图7 Se掺杂单层MoS_2的STEM-ADF像和通过图像衬度定量分析重构出的原子分布图[16]

Fig. 7. STEM-ADF image of Se-doped monolayer MoS_2 and the corresponding structural model based on quantitative image intensity analysis [16].

4 电镜技术用于研究二维材料的动态结构变化以及探索新的纳米结构

4.1 电子束诱发的可逆动态结构变化

在TEM或者STEM中, 电子束除了可以用来对样品进行成像和分析外, 还会传导能量给样品中的原子, 用于诱发材料的结构变化. 通过控制电子束的能量、剂量以及扫描方式, 可以实现对电子束与样品之间相互作用的调控, 在特定的体系中可以诱发可逆的结构变化, 并且可以通过电子束实时记录这些结构的动态演变.

图8给出了一个利用电子束在原子尺度诱发可逆结构变化的例子. 这里研究的对象是一个被束缚在石墨烯纳米孔洞内的由6个硅原子构成的Si_6原子团簇. 在60 kV的加速电压下, 电子束转移给硅原子的能量小于硅原子之间的结合能, 并

不会把硅原子轰击掉, 但是这一能量却超过了Si_6原子团簇在不同的立体构型之间相互转换的能量势垒, 因此当电子束对这一结构进行快速扫描时, 可以诱发Si_6原子团簇在不同的构型之间的相互转换, 并且通过STEM-ADF图像将这一过程完整记录. 从STEM-ADF图像中可以精确地得到Si_6原子团簇不同的立体构型在二维平面的投影, 再结合第一性原理计算, 就可以将其对应的空间立体构型重构出来. 实验发现, Si_6原子团簇在构型转变过程中, 其中的一个硅原子会在左右两个位置来回跳跃, 从左到右和从右到左的能垒分别是1.44 eV和0.8 eV, 在电子束作用下硅原子结构从左到右是从右到左变化率的两倍[28]. STEM-ADF快扫描系列成像不但显示了Si_6原子团簇的稳定结构, 也显示了Si_6原子团簇的亚稳结构. 这一研究开拓了原子尺度纳米小团簇分子动力学研究的新方法, 可用于探索纳米小团簇的不同亚稳态构型及其相互转变.

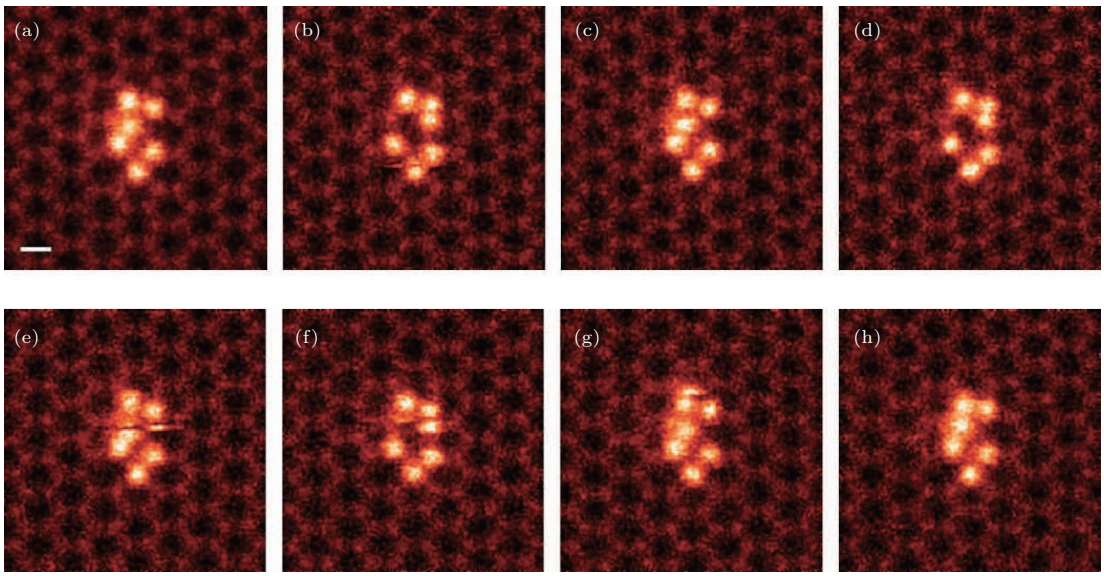


图8 石墨烯纳米孔中所束缚的Si_6原子团簇在电子束辐照下的可逆结构变化[28] (a)—(h) 系列STEM-ADF像记录该原子团簇结构变化的过程; 标尺: 0.2 nm

Fig. 8. Electron-beam induced reversible structural evolution of a Si_6 cluster confined within a graphene nanopore[28]: (a)–(h) Sequential STEM-ADF images showing the reversible structural changes. Scale bar: 0.2 nm.

4.2 利用电子束调控原子尺度结构演变

直接控制每个原子的排列, 而获得所需要的结构和性能, 是物质科学的巨大进步. 到目前为止, 操控单个原子的最成功方法是通过扫描隧道显微镜的针尖控制原子移动, 但这种方法受到低温条件和特定原子组合的限制, 难以大规模应用[29]. 在STEM下, 通过对原子尺寸的电子束斑与样品相互作用的控制, 有望实现对原子尺度结构演变的控制, 从而实现对原子排列的控制.

图9记录了单层$MoSe_2$里面的Se空位在60 kV电子束辐照下的动态演变. 我们发现, 电子束在$MoSe_2$内的长时间辐照会诱发形成Se空位. 当样品中Se空位的浓度超过一定的阈值时, Se空位会自发地在电子束辐照下发生富集, 沿着晶格的zigzag方向排列并重构成一维的线缺陷[30]. 第一性原理计算表明, Se空位富集并重构成为一维线缺陷能够帮助降低体系的能量, 是个自发的过程, 而电子束提供了足够的能量使得Se原子能够越过其中的扩散势垒. 通过精确控制电子束扫描的区域和方向, 可以利用电子束在$MoSe_2$晶格内指定的位置通过控制Se空位的形成和扩散直接“写”出此类的一维线缺陷, 从而实现在原子尺度对样品特定区域的晶体结构和电子结构的调控.

最近, 通过对电子束进行更加精确的控制, 维也纳大学的Meyer研究组[31]实现了对石墨烯晶格内单个Si原子的操控, 将利用电子束操控原子排列的努力向前推进了一步. 图10为利用STEM-ADF系列成像记录了他们操控单个Si原子在石墨烯晶格内移动的过程. 这一原子操控过程基于一个重要的实验发现, 即利用电子束照射石墨烯内的三配位取代的硅原子邻位的碳原子可以诱发硅原子和碳

原子的位置互换. 基于这一基本步骤, 可以将电子束会聚在于硅原子直接成键的碳原子上, 从而让硅原子每次发生一个晶格位的位移, 不断重复这一基本步骤即可引导硅原子按照设计好的路线在石墨烯晶格内移动. 这一工作表明, 通过对电子束照射方式以及能量、剂量更加精准的控制, 有望在将来进一步提升STEM会聚电子束操控单个原子的能力, 由最底层控制原子排列从而获得全新的结构.

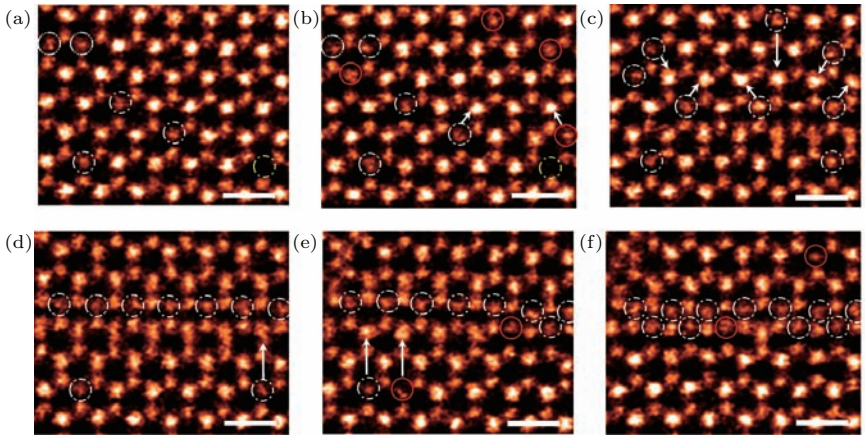


图 9 单层 $MoSe_2$ 中 Se 空位在电子束辐照下的动态演变的 STEM-ADF 像 [30] (a)—(d) 无规则排列 Se 空位向单列 Se 空位线缺陷演变过程; (e), (f) Se 空位向单列 Se 空位线缺陷进一步富集, 形成双列 Se 空位线缺陷; 白、黄、红圆圈分别代表单 Se 空位、双 Se 空位、以及新生成的单 Se 空位; 白色箭头代表空位位移; 标尺: 0.5 nm

Fig. 9. Sequential STEM-ADF images of Se vacancy evolution in monolayer $MoSe_2$ under electron-beam irradiation [30]: (a)–(d) The process from random Se vacancies to the vacancy single-line defect; (e), (f) formation of vacancy double-line defect. The white dashed circles indicate mono-selenium vacancy, yellow the di-selenium vacancy, and red the new mono-selenium vacancy. The white arrows indicate the migration path of the Se vacancy. Scale bars: 0.5 nm.

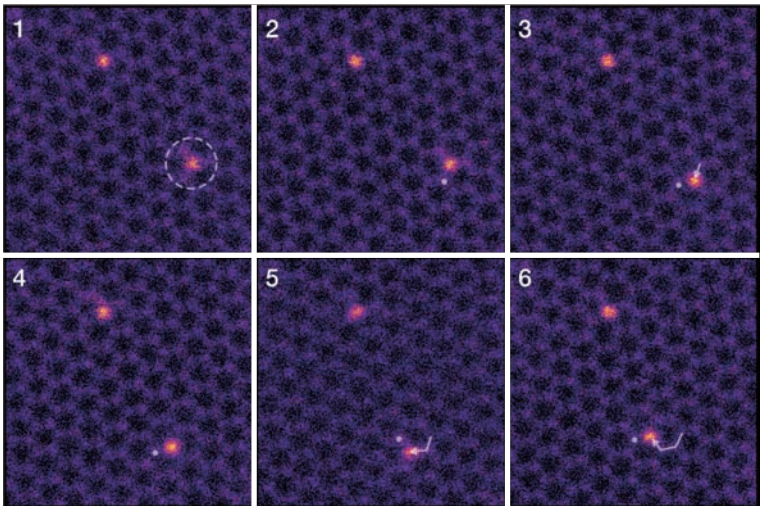


图 10 会聚电子束诱导硅原子在石墨烯晶格内移动的 STEM-ADF 像 [29]; 在第一幅图中, 选择虚线圆圈中的三配位硅进行移动; 在接下来的图像中, 实心圆点是电子束的停靠位置, 实线是硅原子的移动轨迹

Fig. 10. STEM-ADF images of Si atom manipulation in graphene using a focused electron beam [29]. In the first image, the three-coordinated Si in the dashed circle is selected for manipulation. In the following images, the solid dots show the position of the parked beam, and the solid arrows trace the single-site shift.

4.3 电子束诱导加工新纳米结构以及新的二维原子晶体

电子束对样品的辐照损伤诱发的结构变化是一把双刃剑, 弊端是难于对真实结构多次成像, 好处是通过控制这种电子束与样品的相互作用, 强相互作用可以用于刻蚀二维材料器件, 弱相互作用可以用于诱导二维材料结构的变化 [32−37]. 通过精准控制电子束和材料的相互作用及能量传输, 有望利用电子束实现原子尺度的材料可控加工和可控结

构转变. 在电子束对样品加工的同时, STEM-ADF 快扫描系列成像适用于同步跟踪结构的变化, 并实时记录结构变化的全过程. 而且 STEM-ADF 成像又能将样品的结构变化实时反馈出来, 计算机根据反馈出的结构变化及时调整电子束的位置和能量, 实现精准可控的电子束对材料结构的加工.

在电子束辐照下, 非二维结构可以发生向二维晶体结构的转变, 形成新的二维材料, 如单层 CuO [38] 以及单层金属铁 [39]; 也可以发生二维晶体结构的原子重新排列以及向其他结构的转变, 如反转畴 [30] 和纳米线 [40,41] 的形成. 我们最近的研究发现, 在 60 kV 低电流密度的电子束长时间辐照下, 石墨烯样品表面残留的 CuO 纳米团簇会逐步在石墨烯的台阶边缘发生扩散和自组装, 形成单层的 CuO 薄片, 如图 11 所示. 同样的过程也在石墨烯纳米孔内观察到, 可以形成覆盖石墨烯孔的无支撑的二维氧化铜. 利用低电压 STEM-ADF 像、STEM-EELS 元素分析与第一性原理计算相结合, 我们确定了所制备的 CuO 薄片具有单原子层厚度和正方形的晶格结构, 是一新型宽带隙半导体材料 [38]. 此外, 根据晶格内氧含量的不同, 单层 CuO 还可以转换成单层的 Cu_2O, 这两种结构中 Cu 的原子排布非常相似, 但是材料的能带结构从间接能隙转变为直接能隙, 因此通过控制氧含量可以实现对所制备的二维氧化铜单层的光电性能的调控. 这种无支撑的单原子层金属或者金属氧化物二维薄膜很难通过其他传统方法制备, 但是这些新的二维原子晶体过渡相或者亚稳结构在 STEM 电子束诱发下的形成表明在特定的经过精确控制的合成条件下这些结构仍然有可能被大面积合成并被进一步利用. STEM 电子束在诱发形成这些新的二维原子晶体结构的同时, 可以对其形成过程以及结构演变进行实时记录, 并对其结构和局域电子结构等进行原位分析, 为探索新的二维原子晶体结构和亚稳相以及研究纳米材料微观结构变化规律开辟了一个新的实验途径.

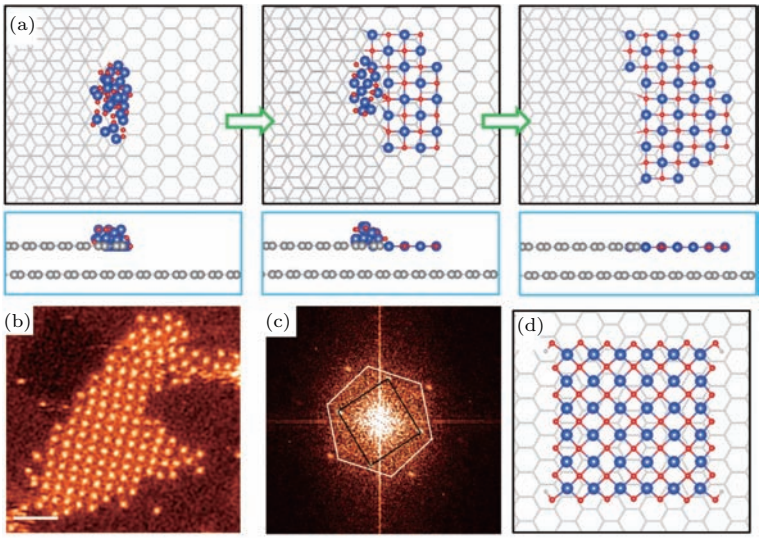


图 11 电子束诱导形成单层 CuO [38] (a) 在石墨烯衬底上利用电子束诱导形成单层 CuO 的过程示意图; (b) 石墨烯衬底上的单层 CuO 的 STEM-ADF 像; (c) 是 (b) 的傅里叶变换图像, 显示了石墨烯与单层 CuO 的晶体学取向关系; (d) 单层 CuO 在石墨烯衬底上的理论模型; 蓝色、红色、灰色实心球分别代表 Cu, O, C; 标尺 1 nm

Fig. 11. Electron beam induced monolayer CuO nanosheet on a graphene substrate [38]: (a) Schematic of the formation process; (b) STEM-ADF image of an ordered CuO monolayer nanosheet on a graphene substrate; (c) Fourier transform of (b), which shows the lattice relationship between graphene and copper oxide monolayer; (d) theoretical model of monolayer CuO on a graphene substrate. Blue balls are copper, red balls are oxygen and gray balls are carbon. Scale bars: 1 nm.

通过控制电子束的辐照位置和能量在二维晶体中刻蚀电路是制备高集成电子器件的有效途径. 高剂量的电子辐照能促进二维材料晶体结构的转变, 如 $MoSe_2$ 能在高剂量的电子辐照下形成 Se 空位, Se 空位聚集诱发反转畴结构转变, 在空位作用下反转畴通过 60° 晶界的迁移长大 [30]. 进一步加大电子辐照剂量, 单层 $MoSe_2$ 晶体中形成的空位和空位团簇缺陷会逐渐聚集形成孔洞, 孔洞在电子束作用下进一步被扩大, 在两个孔的中间会形成纳米条带. 这一现象最先在 TEM 模式下被观察到 [42],

但是纳米条带形成的位置不可控, 而且其原子结构也难以通过TEM图像解析. 利用STEM会聚电子束并对电子束的扫描区域进行控制, 可以对单层$MoSe_2$材料内指定的区域进行修饰和加工, 在单层$MoSe_2$晶体中成功制备宽度小于1 nm的MoSe纳米线(图12(a)), 并可以刻蚀出这些纳米线的阵列以及多种复杂的纳米线连接结构(图12(b))[40,41]. 理论计算表明, 当纳米条带的宽度小于约5 Å时, 实验所观察到的MoSe纳米线结构是所有可能结构中最稳定的, 所以这些纳米线的形成是一个受热力学控制的自组装过程; 而且MoSe纳米线与其母体$MoSe_2$单层有截然不同的能带结构, 呈现金属性. 我们在实验中还发现MoSe纳米线的Mo和Se原子被电子束轰击掉后可以重新从附近的$MoSe_2$单层扩散到纳米线中, 具有自愈合的特点; 而且这些MoSe纳米线比单层$MoSe_2$晶体在电子辐照下更为稳定, 在旋转、扭曲、弯折等机械变形的情况下仍保持结构的完整性. 同样结构的MX纳米线在一系列二维TMDs中都可以用电子束加工而成. 利用聚焦电子束在二维过渡族金属硫化物单层内精确刻蚀的具有超级韧性的金属性MX纳米线作为一维电子通道, 有望成为未来二维柔性集成电路内的金属互联线(图12(c)).

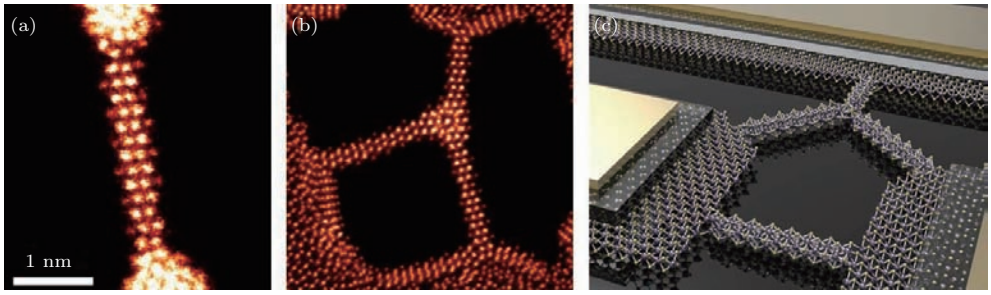


图12 利用电子束诱导在单层半导体$MoSe_2$晶体内可控刻蚀金属性纳米线结构[40] (a)单根金属性纳米线的STEM-ADF像; (b)由3根MoSe纳米线组成的Y字型纳米线接合结构; (c)使用该方法在二维集成电路内刻蚀金属互联线的构想

Fig. 12. Electron beam fabrication of MoSe nanowire structure in monolayer $MoSe_2$[40]: (a) STEM-ADF image of an individual nanowire; (b) Y junction made of three nanowires; (c) schematic showing its application in integrated circuits built on two-dimensional semiconductors.

5 展 望

随着越来越多的二维材料被发现, 如何将各种一维或者二维材料进行设计组合, 以获取新的异质结构以及新颖的物理、化学性能, 将是这一领域今后的重要研究方向之一[23,43–46]. 范德瓦耳斯异质结构是通过不同种类的二维材料一层层叠加构造出的新结构, 层内以共价键结合, 层与层间以范德瓦耳斯力结构, 通过层间的耦合作用诱导出新的物理特性. 除此之外, 通过缺陷工程的方法以及人工结构调控的手段改变二维原子晶体层内的原子结构, 从而实现对物理、化学性能的调控, 仍将是今后一段时间二维材料研究中的重要内容.

通过前面的讨论可以看出低电压球差校正STEM技术在二维原子晶体材料的结构研究以及结构调控方面可以发挥重要的作用, 不仅能够在单原子尺度实现对二维材料结构的精细分析, 还可以利用电子束和样品的相互作用诱导材料结构发生可控变化, 为在纳米尺度乃至原子尺度调控材料结构及物性提供了一个新的实验途径. 在今后的研究中, 通过发展新的STEM技术、推进现有STEM分析技术的灵敏度和精确度、并引入计算机辅助图像分析的手段, 有望将低电压STEM技术对原子位置定位的精确度提高到1 pm的量级, 从而可以实现对二维材料中的晶格缺陷、边缘、异质界面处的应变场的分析, 帮助理解结构应变对局域电子结构的影响. 结合最新的电子单色仪技术, 能将STEM的能量分辨率提高到10 meV并且同时保持原子空间分辨率, 可以在纳米尺度探索二维原子晶体材料在红外至深紫外光区的光学特性、晶格振动、局域能带结构等信息, 为在电镜内同步研究材料的原子结构和局域物性开辟新的途径. 除此之外, 将低电压STEM技术和原位电镜技术相结合, 可以发展在多种外场作用下的新的原位结构调控和物性测量的方式, 为理解二维原子晶体材料中结构与物性的关

联提供更加直接的实验数据支持. 电子显微技术的发展和进步无疑会推动二维材料的研究进一步深入, 为在原子尺度探究二维材料新奇物性的结构起源并对其进行精确调控提供新的可能.

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] *As thin as it gets* 2017 *Nat. Mater.* **16** 155

[3] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, Jung Y, Cha J, Das S, Xiao D, Son Y, Strano M S, Cooper V R, Liang L, Louie S G, Ringe E, Zhou W, Kim S S, Naik R R, Sumpter B G, Terrones H, Xia F, Wang Y, Zhu J, Akinwande D, Alem N, Schuller J A, Schaak R E, Terrones M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 11509

[4] Krivanek O L, Chisholm M F, Nicolosi V, Pennycook T J, Corbin G J, Dellby N, Murfitt M F, Own C S, Szilagyi Z S, Oxley M P, Pantelides S T, Pennycook S J 2010 *Nature* **464** 571

[5] Meyer J C, Eder F, Kurasch S, Skakalova V, Kotakoski J, Park H J, Roth S, Chuvilin A, Eyhusen S, Benner G, Krasheninnikov A V, Kaiser U 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196102

[6] Suenaga K, Iizumi Y, Okazaki T 2011 *Europ. Phys. J. Appl. Phys.* **54** 33508

[7] Krivanek O L, Zhou W, Chisholm M F, Idrobo J C, Lovejoy T C, Ramasse Q M, Dellby N 2012 *Gentle STEM of Single Atoms: Low keV Imaging and Analysis at Ultimate Detection Limits* (West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd.) p119

[8] Krivanek O L, Lovejoy T C, Dellby N, Carpenter R W 2013 *Microscopy* **62** 3

[9] Zhou W, Oxley M P, Lupini A R, Krivanek O L, Pennycook S J, Idrobo J C 2012 *Microsc. Microanal.* **18** 1342

[10] Krivanek O L, Lovejoy T C, Dellby N, Aoki T, Carpenter R W, Rez P, Soignard E, Zhu J, Batson P E, Lagos M J, Egerton R F, Crozier P A 2014 *Nature* **514** 209

[11] Jones L, Yang H, Pennycook T J, Marshall M S J, Aert S V, Browning N D, Castell M R, Nellist P D 2015 *Advanced Structural and Chemical Imaging* **1** 8

[12] Sang X, LeBeau J M 2014 *Ultramicroscopy* **138** 28

[13] Urban K W 2008 *Science* **321** 506

[14] Urban K W 2009 *Nat. Mater.* **8** 260

[15] Yankovich A B, Berkels B, Dahmen W, Binev P, Sanchez S I, Bradley S A, Li A, Szlufarska I, Voyles P M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4155

[16] Gong Y, Liu Z, Lupini A R, Shi G, Lin J, Najmaei S, Lin Z, Elías A L, Berkdemir A, You G, Terrones H, Terrones M, Vajtai R, Pantelides S T, Pennycook S J, Lou J, Zhou W, Ajayan P M 2014 *Nano Lett.* **14** 442

[17] Zhou W, Pennycook S J, Idrobo J C 2012 *Ultramicroscopy* **119** 51

[18] Kapetanakis M D, Zhou W, Oxley M P, Lee J, Prange M P, Pennycook S J, Idrobo J C, Pantelides S T 2015 *Phys. Rev. B* **92** 125147

[19] Zhou W, Kapetanakis M D, Prange M P, Pantelides S T, Pennycook S J, Idrobo J C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 206803

[20] Zhou W, Lee J, Nanda J, Pantelides S T, Pennycook S J, Idrobo J C 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 161

[21] Lin J, Fang W, Zhou W, Lupini A R, Idrobo J C, Kong J, Pennycook S J, Pantelides S T 2013 *Nano Lett.* **13** 3262

[22] Brown L, Hovden R, Huang P, Wojcik M, Muller D A, Park J 2012 *Nano Lett.* **12** 1609

[23] Gong Y, Lin J, Wang X, Shi G, Lei S, Lin Z, Zou X, Ye G, Vajtai R, Yakobson B I, Terrones H, Terrones M, Tay B K, Lou J, Pantelides S T, Liu Z, Zhou W, Ajayan P M 2014 *Nat. Mater.* **13** 1135

[24] Zhou W, Zou X, Najmaei S, Liu Z, Shi Y, Kong J, Lou J, Ajayan P M, Yakobson B I, Idrobo J C 2013 *Nano Lett.* **13** 2615

[25] Hong J, Hu Z, Probert M, Li K, Lü D, Yang X, Gu L, Mao N, Feng Q, Xie L, Zhang J, Wu D, Zhang Z, Jin C, Ji W, Zhang X, Yuan J, Zhang Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 6293

[26] Zou X, Liu Y, Yakobson B I 2013 *Nano Lett.* **13** 253

[27] Najmaei S, Liu Z, Zhou W, Zou X, Shi G, Lei S, Yakobson B I, Idrobo J C, Ajayan P M, Lou J 2013 *Nat. Mater.* **12** 754

[28] Lee J, Zhou W, Pennycook S J, Idrobo J C, Pantelides S T 2013 *Nat. Commun.* **4** 1650

[29] Susi T, Meyer J C, Kotakoski J 2017 *Ultramicroscopy* **180** 163

[30] Lin J, Pantelides S T, Zhou W 2015 *ACS Nano* **9** 5189

[31] Susi T, Kotakoski J, Kepaptsoglou D, Mangler C, Lovejoy T C, Krivanek O L, Zan R, Bangert U, Ayala P, Meyer J C, Ramasse Q 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 115501

[32] Vierimaa V, Krasheninnikov A V, Komsa H P 2016 *Nanoscale* **8** 7949

[33] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503

[34] Komsa H P, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2013 *Phys. Rev. B* **88** 035301

[35] Sutter E, Huang Y, Komsa H P, Ghorbani-Asl M, Krasheninnikov A V, Sutter P 2016 *Nano Lett.* **16** 4410

[36] Kotakoski J, Meyer J C, Kurasch S, Santos-Cottin D, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245420

[37] Kotakoski J, Krasheninnikov A V, Kaiser U, Meyer J C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 105505

[38] Yin K, Zhang Y Y, Zhou Y, Sun L, Chisholm M F, Pantelides S T, Zhou W 2017 *2D Mater.* **4** 011001

[39] Zhao J, Deng Q, Bachmatiuk A, Sandeep G, Popov A, Eckert J, Rümmeli M H 2014 *Science* **343** 1228

[40] Lin J, Cretu O, Zhou W, Suenaga K, Prasai D, Bolotin K I, Cuong N T, Otani M, Okada S, Lupini A R, Idrobo J C, Caudel D, Burger A, Ghimire N J, Yan J, Mandrus D G, Pennycook S J, Pantelides S T 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 436

[41] Lin J, Zhang Y, Zhou W, Pantelides S T 2016 *ACS Nano* **10** 2782

[42] Liu X, Xu T, Wu X, Zhang Z, Yu J, Qiu H, Hong J H, Jin C H, Li J X, Wang X R, Sun L T, Guo W 2013 *Nat. Commun.* **4** 1776

[43] Shi Y, Zhou W, Lu A Y, Fang W, Lee Y H, Hsu A L, Kim S M, Kim K K, Yang H Y, Li L J, Idrobo J C, Kong J 2012 *Nano Lett.* **12** 2784

[44] Liu Z, Ma L, Shi G, Zhou W, Gong Y, Lei S, Yang X, Zhang J, Yu J, Hackenberg K P, Babakhani A, Idrobo J C, Vajtai R, Lou J, Ajayan P M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 119

[45] Gong Y, Lei S, Ye G, Li B, He Y, Keyshar K, Zhang X, Wang Q, Lou J, Liu Z, Vajtai R, Zhou W, Ajayan P M 2015 *Nano Lett.* **15** 6135

[46] Jariwala D, Marks T J, Hersam M C 2017 *Nat. Mater.* **16** 170

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

Low voltage scanning transmission electron microscopy for two-dimensional materials*

Li Dong-Dong[1)2)] Zhou Wu[1)2)†]

1) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

2) (*CAS Key Laboratory of Vacuum Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 30 July 2017; revised manuscript received 16 September 2017)

Abstract

Two-dimensional (2D) materials, such as graphene and transition-metal dichalcogenide monolayers, have unique properties that are distinctly different from those of their bulk counterparts, and hopefully possess a wide range of applications in 2D semiconductor device. Structural defects are known to have profound influences on the properties of crystalline materials; thus, correlating the defect structure with local properties in 2D material is of fundamental importance. However, electron microscopy studies of 2D materials on an atomic scale have become a challenge as most of these materials are susceptible to electron beam irradiation damage under high voltage and high dose experimental conditions. The development of low voltage aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) has made it possible to study 2D materials at a single atom level without damaging their intrinsic structures. In addition, controllable structural modification by using electron beam becomes feasible by controlling the electron beam-sample interaction. New nanostructures can be created and novel 2D materials can be fabricated in-situ by using this approach. In this article, we review some of our recent studies of graphene and transition-metal dichalcogenides to showcase the applications of low voltage aberration corrected STEM in 2D material research.

Keywords: two-dimensional materials, scanning transmission electron microscopy, low voltage, defect engineering

PACS: 73.90.+f, 68.37.Ma, 61.48.Gh, 71.55.–i **DOI:** 10.7498/aps.66.217303

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51622211) and the CAS Pioneer Hundred Talents Program.

† Corresponding author. E-mail: wuzhou@ucas.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

硅基底石墨烯器件的现状及发展趋势

武佩　胡潇　张健　孙连峰

Research status and development graphene devices using silicon as the subtrate

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及发展趋势*

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 $cm^2/(V\cdot s)$ [4], 单层光吸收率为 2.3% [5], 热导率高达 3000 $W/(m\cdot K)$, 材料理论拉伸强度达 130 GPa, 理论最高的比表面积 2600 m^2/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输运

* 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

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

特性, 发现其载流子浓度为2×10^{11} cm^{-2}, 载流子迁移率超过200000 cm^2/(V·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 cm^2/(V·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, 有望在光电子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 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 W/(m·K)[28], 单壁碳纳米管为3500 W/(m·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 W/(m·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 W/(m·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SiO_2, 也可以利用Al_2O_3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NO_2处理或生长金属的方法来实现栅介质的沉积, 但这些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SiO_2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Co_2Si-Al_2O_3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/SiO_2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MoS_2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10^5.

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, 具有负差分阻抗特性, 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SiO_2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], 通过沉积的方法将钯结构层用于源/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SiO_2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%.

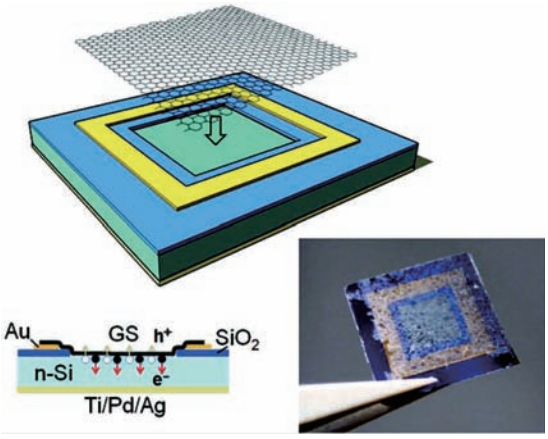


图1 石墨烯/硅太阳能电池结构示意图[46]

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

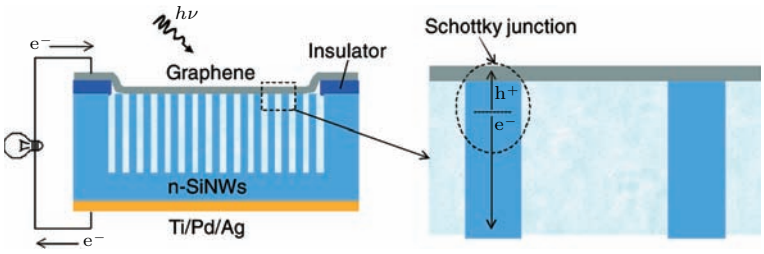


图 2 纳米硅线与石墨烯结合的太阳能电池示意图 [47]

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

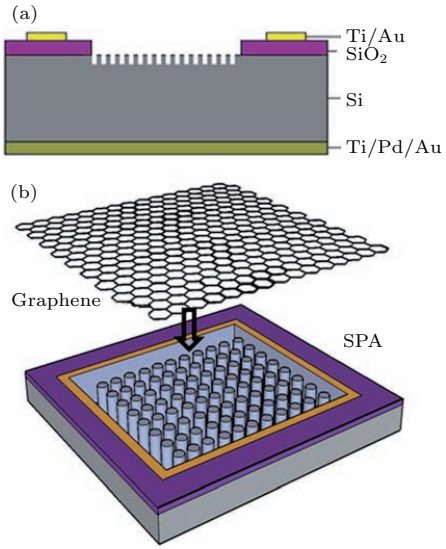


图 3 (a) SPA 基板横截面结构示意图; (b) 构建 G/SPA 太阳能电池的石墨烯薄膜和 SPA 基板的三维原理图 [48]

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.

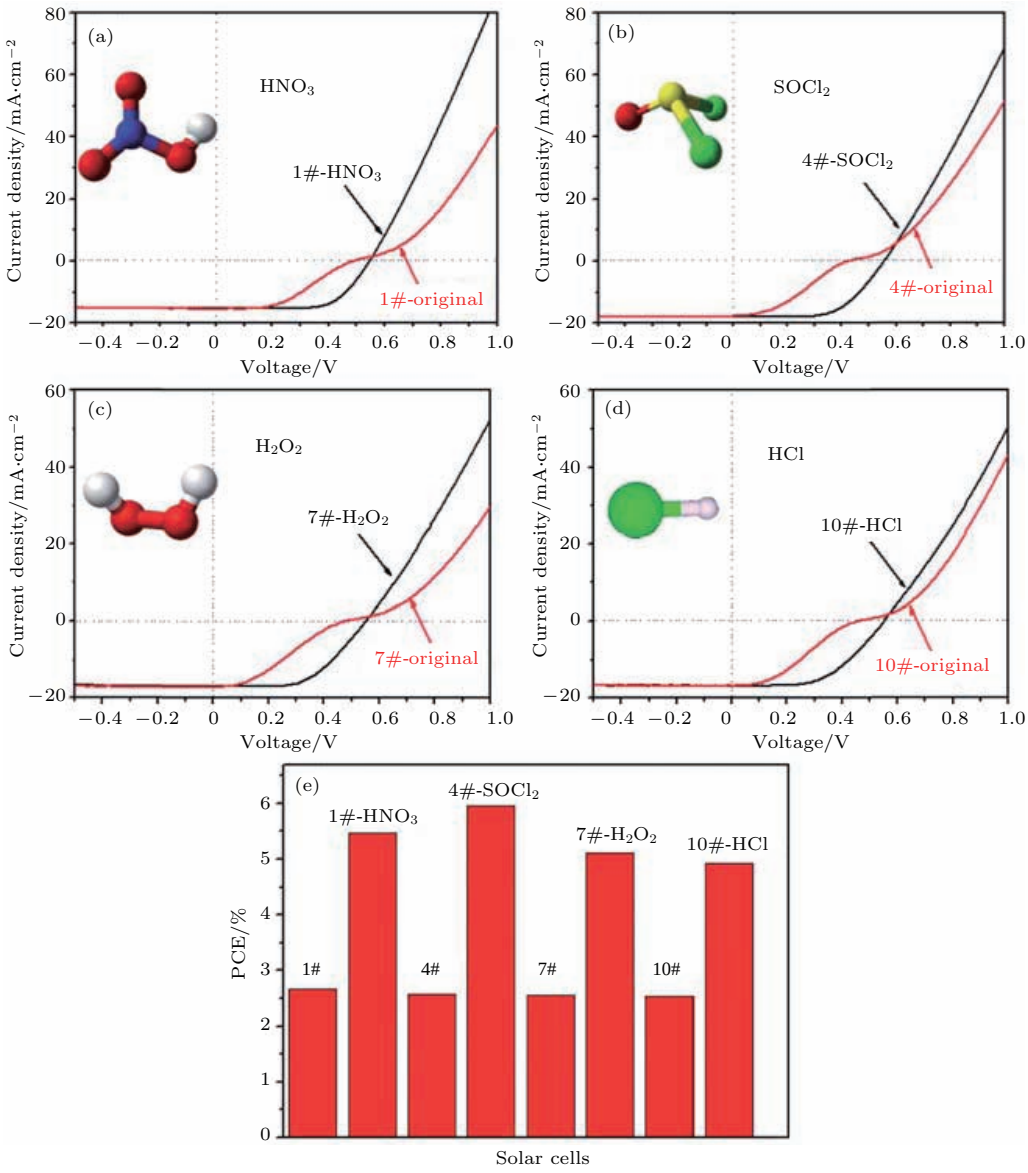


图 4 电池分别在 HNO_3, $SOCl_2$, H_2O_2, HCl 掺杂前后的 J-V 曲线 [50]

Fig. 4. The J-V curves of the batteries before and after doping of HNO_3, $SOCl_2$, H_2O_2 and HCl, respectively [50].

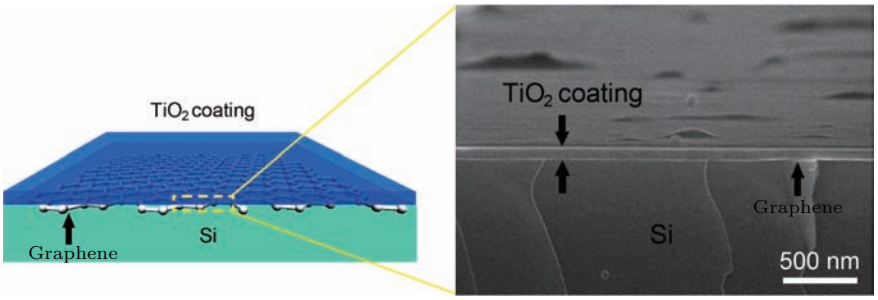


图 5 石墨烯和 TiO2-G-Si 太阳能电池的结构表征, 其中 TiO_2-G-Si 结构 (左) 和横截面扫描电子显微镜 (SEM) 图像示出了在 G-Si 电池顶部上均匀的 TiO_2 涂层 (约 65 nm 厚度) [51]

Fig. 5. Structural characterization of graphene and the TiO_2-G-Si solar cell: Illustration of the TiO_2-G-Si structure (left) and cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) image showing a uniform TiO_2 coating (thickness of $\sim$ 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 mA·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 μm波长下响应度达到6.1 mA·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 mA·W^{-1}, 探测度为7.69×10^{9} cm·Hz$^{1/2}$·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-芘羧酸处理后, 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 mA·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 mA·W^{-1}, 探测度达到3.9×10^{11} cm·Hz$^{1/2}$·W^{-1}. 还原氧化石墨烯是石墨烯的一种重要的衍生物, 其前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 mA·W^{-1}, 探测度也达到了1.176×10^{12} cm·Hz$^{1/2}$·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4.20×10^{12} cm·Hz$^{1/2}$·W^{-1}提高到5.77×10^{13} cm·Hz$^{1/2}$·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 mA·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.

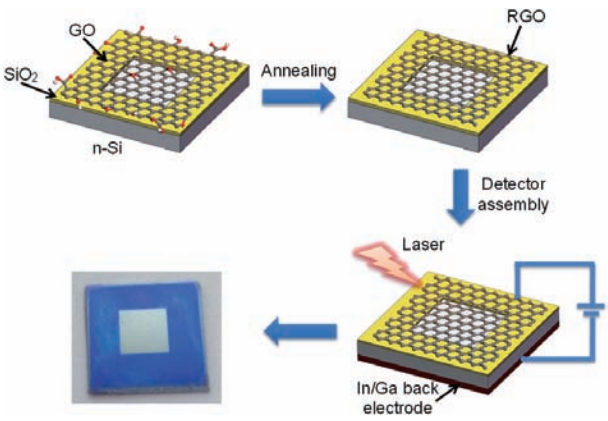


图6 还原氧化石墨烯/硅光电探测器[56]

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

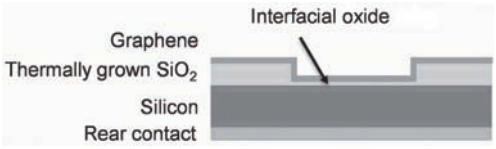


图7 SiO_2界面氧化层改进的石墨烯/硅光电探测器[57]

Fig. 7. Improvement of graphite/silicon photodetector for interface oxide layer of SiO_2[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 mm, 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 $mA\cdot W^{-1}$ 和 3.34×10^{13} $cm\cdot Hz^{1/2}\cdot W^{-1}$. 用 HNO_3 蒸汽处理后, 器件的响应度和探测度提升至 91.9 $mA\cdot W^{-1}$ 和 4.65×10^{13} $cm\cdot Hz^{1/2}\cdot W^{-1}$.

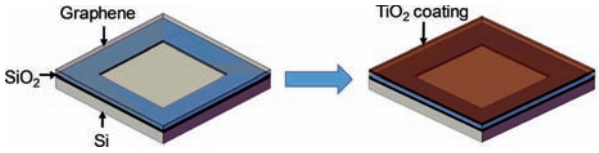


图 8 TiO_2 表面层改进的石墨烯/硅光电探测器[59]

Fig. 8. Improvement of graphite/silicon photodetector for Surface Layer of TiO_2[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.

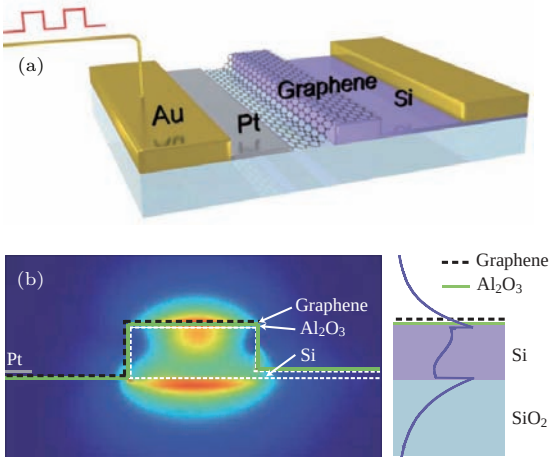


图 9 石墨烯/硅波导集成光调制器结构示意图[61]
(a) 器件的三维结构示意图; (b) 有限元仿真的截面图

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.

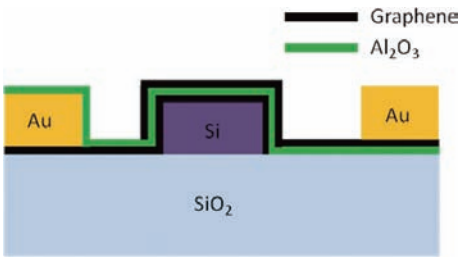


图10 双层石墨烯调制器的结构[63]

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/硅电光调制器, 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/硅电光调制器, 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.

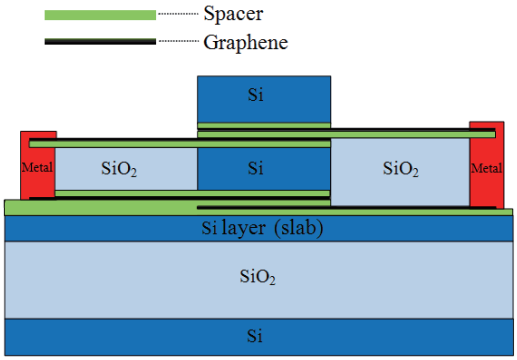


图11 四层石墨烯/硅光调制器结构的截面图[65]

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

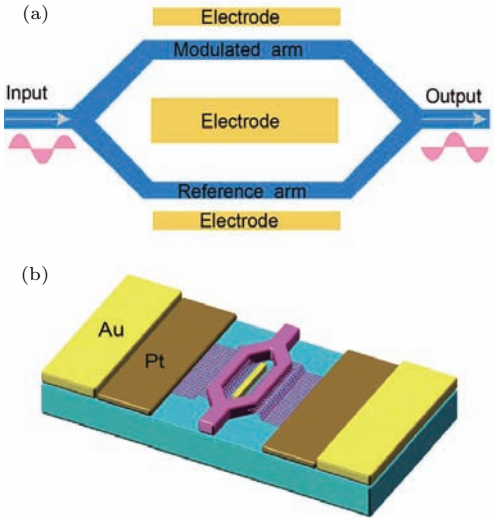


图12 (a) MZI调制器的顶视图; (b) MZI调制器的三维视图[70]

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.

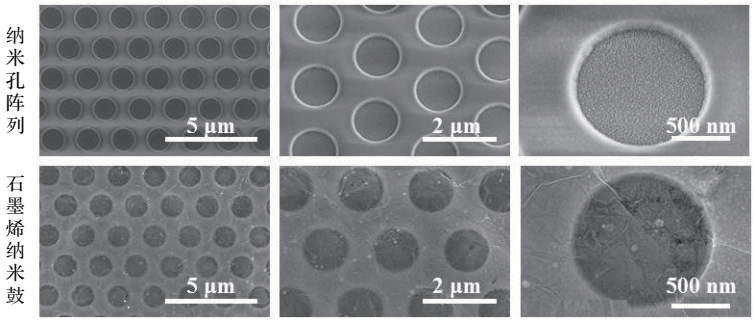


图13 石墨烯纳米鼓的SEM图片[77]

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

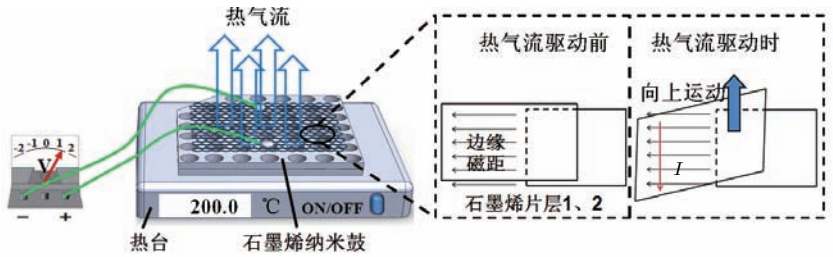


图14 热驱动式石墨烯纳米鼓发电实验示意图[77]

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

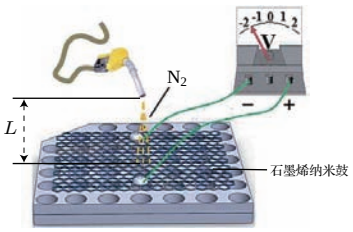


图 15 氮气流驱动式石墨烯纳米鼓发电实验示意图 [77]

Fig. 15. Schematic diagram of N_2 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. 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.

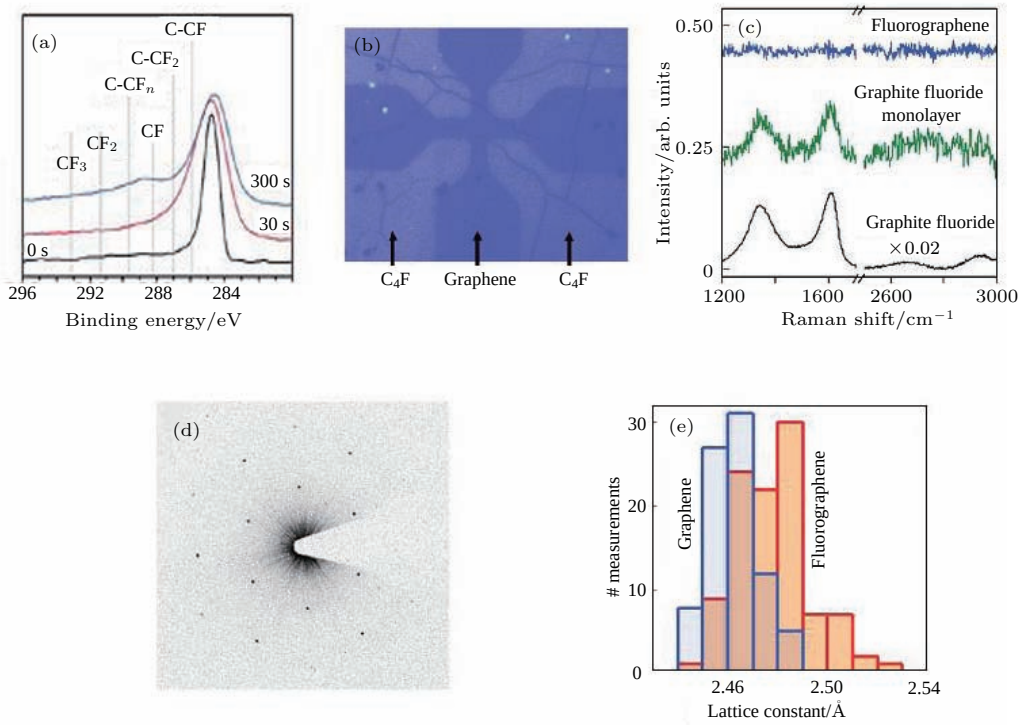


图 16 (a) 通过将 CVD 生长的石墨烯暴露在 XeF_2 蒸汽中制得的氟化石墨烯的 X-射线光电子能谱谱线; (b) 图形化的氟化石墨烯薄膜; (c) 完全氟化的石墨烯和氟化石墨的拉曼光谱; (d) 氟化石墨烯的透射电子显微镜衍射图像; (e) 石墨烯被氟化后晶格常数变大的统计数据, 暗示 sp^2 成键向 sp^3 成键的转变 [78]

Fig. 16. (a) X-ray photoelectron spectroscopy spectra of the carbon peak for CVD graphene as it is exposed to XeF_2, 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 sp^3 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 NO_2 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 NO_2 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 NO_2 和 NH_3 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, NO_2 和 O_2 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 SiO_2 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 SiO_2 为介电层的背栅场效应管, 实现了对水相中 Hg^{2+} 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

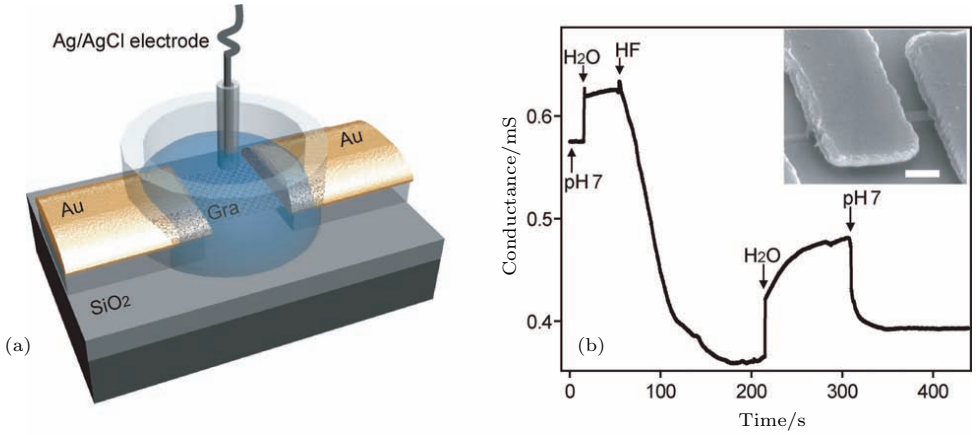


图 17 石墨烯场效应晶体管在电解液中 (a) 实验装置的示意图, 其中单层石墨烯通过 Cr/Au 触点在溶液中被支撑以桥接氧化物中的沟槽; (b) 在石墨烯下原位蚀刻 SiO_2; 在将缓冲的 HF 加入聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 室后, 石墨烯的电导开始逐渐下降; 单层器件通常在 50—100 s 内稳定, 表明石墨烯完全悬浮在溶液中; 箭头表示溶液在 PDMS 室中切换的时间; 插图示出了在溶液测量之后采用悬浮石墨烯装置的 SEM 图像, 刻度棒为 0.5 μm [81]

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 SiO_2 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.

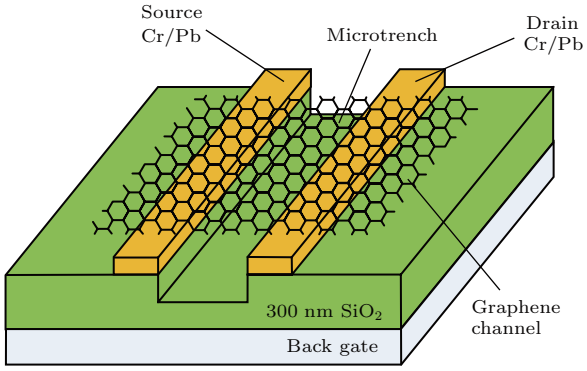


图18 示意图, 其中微沟槽形成在源极和漏极之间的300 nm厚的SiO_2层和N^+重掺杂硅衬底上, 石墨烯膜覆盖顶部并桥接源极和漏极, 测试分子将结合到悬浮石墨烯的双面[84]

Fig. 18. Schematic diagram. The microtrench is formed on a 300 nm thick SiO_2 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、高生物兼容性及高灵敏度等优势, 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, Fundenberg 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, SeyIIer 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] Evaldsson M, Zozoulenko I V, Xu H, Heinzel 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, Stomer 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, Echtemeyer 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, Noculak 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 subtrate*

Wu Pei[1)2)] Hu Xiao[1)2)] Zhang Jian[1)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

* 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

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

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† 彭练矛‡

(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、线性度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 [1]. 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 $V_{\rm H}$. 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 [2]. 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.

† 通信作者. E-mail: zyzhang@pku.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: lmpeng@pku.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

的大小约为0.5 Gs (G, 1 G = 10^{-4} 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.

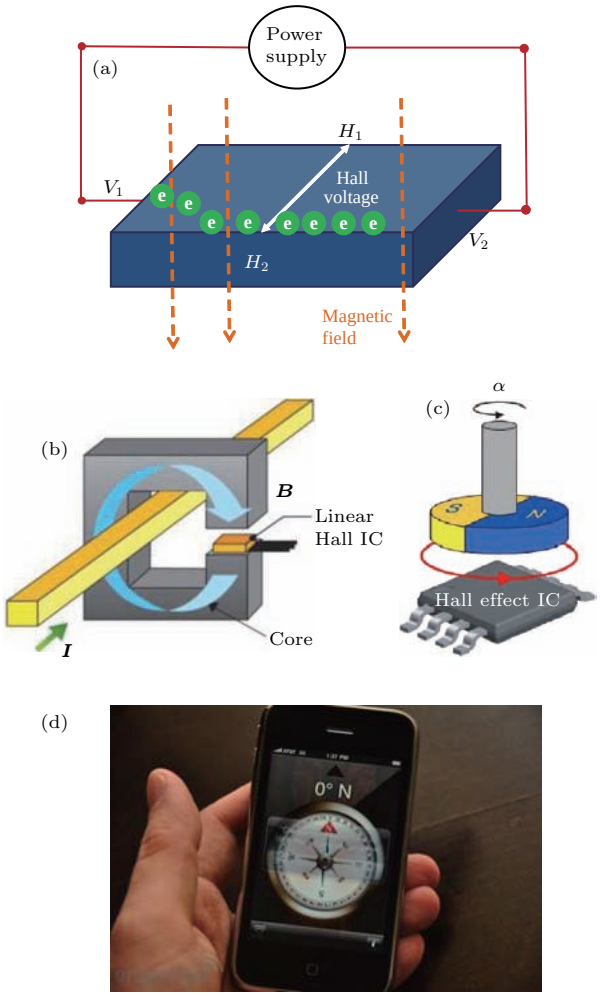


图1 霍尔传感器及其应用 (a) 霍尔效应原理图; (b) 霍尔传感器在电流探测的应用; (c) 霍尔传感器在机械探测的应用; (d) 霍尔传感器在地磁探测的应用

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) [3]、砷化铟 (InAs) [4] 和锑化铟 (InSb) [5] 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 [2].

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$V_{\rm H}$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, $S_{\rm A}$) [1,2], 定义式如下:

$$S_{\rm A} = \frac{\partial V_{\rm H}}{\partial B}. \tag{1}$$

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 ($S_{\rm I}$, $S_{\rm V}$) [1,2], 即

$$S_{\rm I} = S_{\rm A}/I_{\rm C} = \frac{\partial V_{\rm H}}{\partial B}\frac{1}{I_{\rm C}}, \tag{2}$$

$$S_{\rm V} = S_{\rm A}/V_{\rm C} = \frac{\partial V_{\rm H}}{\partial B}\frac{1}{V_{\rm C}}. \tag{3}$$

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 [1]:

$$S_{\rm I} = \frac{1}{nqd}, \tag{4}$$

$$S_{\rm V} = \mu\frac{W}{L}, \tag{5}$$

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$S_{\rm I}$约为200 V/(A·T) [6].

分辨率定义为霍尔传感器能够探测的最小磁感应强度 (resolution, $B_{\rm min}$), 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 [1,2,7,8]. 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[7,8]:

$$B_{\min}=\frac{V_{\rm H}}{S_{\rm A}}=\frac{N_{\rm V}}{S_{\rm A}}=\frac{P_{\rm V}^{0.5}}{S_{\rm A}}, \tag{6}$$

(6)式中, $N_{\rm V}$ 表示霍尔元件的噪声电压, $S_{\rm A}$ 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[7,8]. 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[7,8]. 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[7,8]. 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 mG/Hz$^{0.5}$[9], 二维电子气霍尔元件的分辨率最佳可以达到5 mG/Hz$^{0.5}$[10].

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 $V_{\rm H}$-B 曲线的线性相关程度, 可以由线性误差(linearity error, α)定量衡量[1]. 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[1]:

$$\alpha=\frac{V_{\rm H}-V_{\rm H}^{0}}{V_{\rm H}^{0}}\times 100\%, \tag{7}$$

式中 $V_{\rm H}$ 代表实际测量的霍尔电压, $V_{\rm H}^{0}$ 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[1]. 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 T的磁场范围内仅可以保持在±10%以内[11]. 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, $\gamma_{\rm T}$)来定量衡量[1]:

$$\gamma_{\rm T}=\frac{1}{S}\frac{\partial S}{\partial T}, \tag{8}$$

(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 ppm/K左右[12]. 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 mV(在激励电压等于3 V的情况下)[6]. 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[6], 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 cm^2/(V·s)[13]. 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 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[14,15]. 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

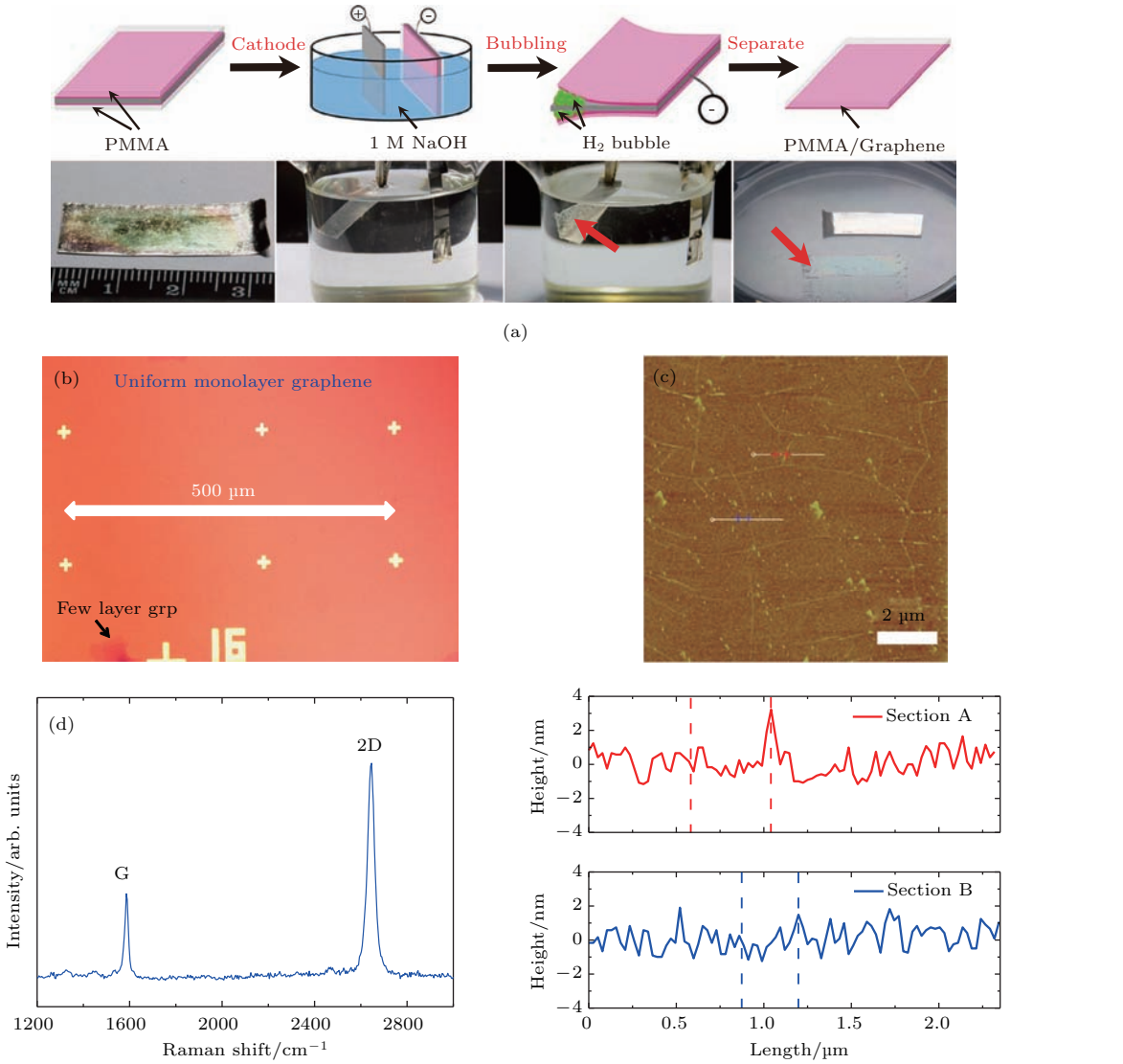


图 2 石墨烯材料的制备和表征 (a) 气泡法转移石墨烯的流程图 [23]; (b) 石墨烯材料的光学照片; (c) 石墨烯材料的 AFM 测试结果; (d) 石墨烯材料的拉曼表征结果

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[18].

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[19]、还原氧化石墨烯法[20]、碳化硅表面外延生长法[21]和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法[22]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[23]. 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[23], 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_2)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[24]. 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($V_{\rm Dirac}$). 如图3(c)所示, 石墨烯的迁移率均值为3000 $\rm cm^2/(V{\cdot}s)$, $V_{\rm Dirac}$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[25]. 通过拟合曲线的方法,

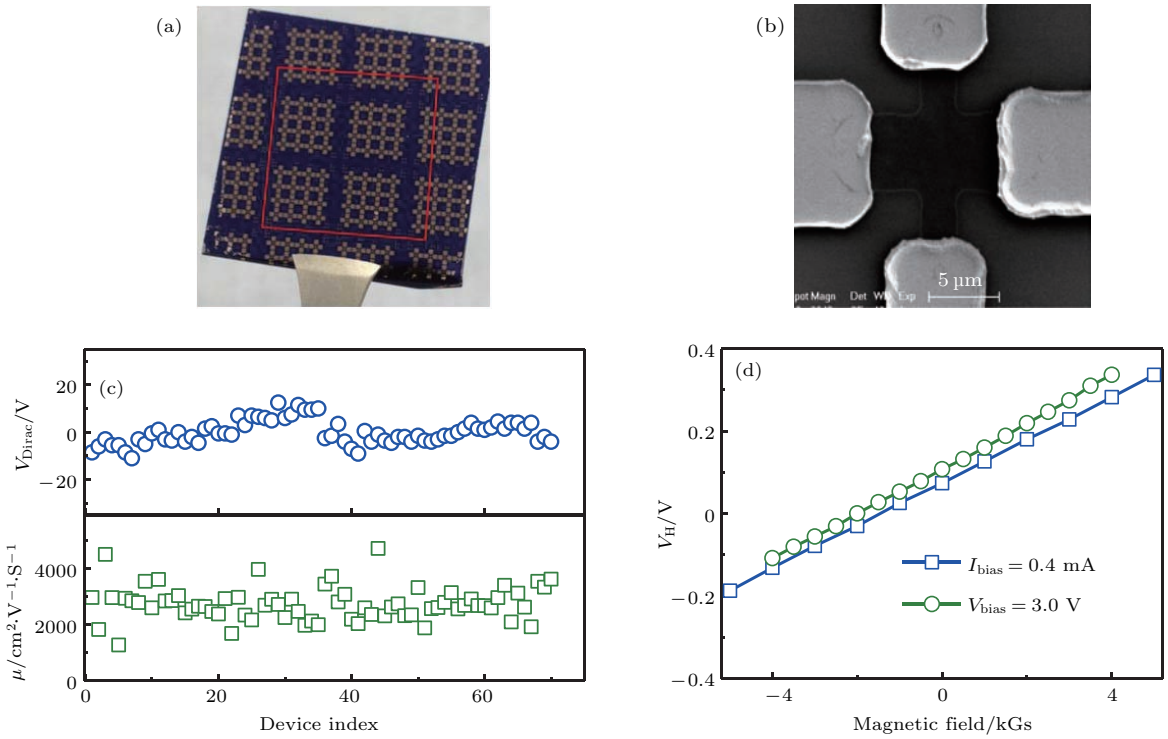


图 3 通过光学光刻技术批量制备的石墨烯霍尔元件 [24] (a) 霍尔元件阵列图; (b) 石墨烯霍尔元件的 SEM 照片; (c) 全部元件的主要性能统计图; (d) 元件的磁场响应特性, 其电流灵敏度为 1200 V/(A·T)

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).

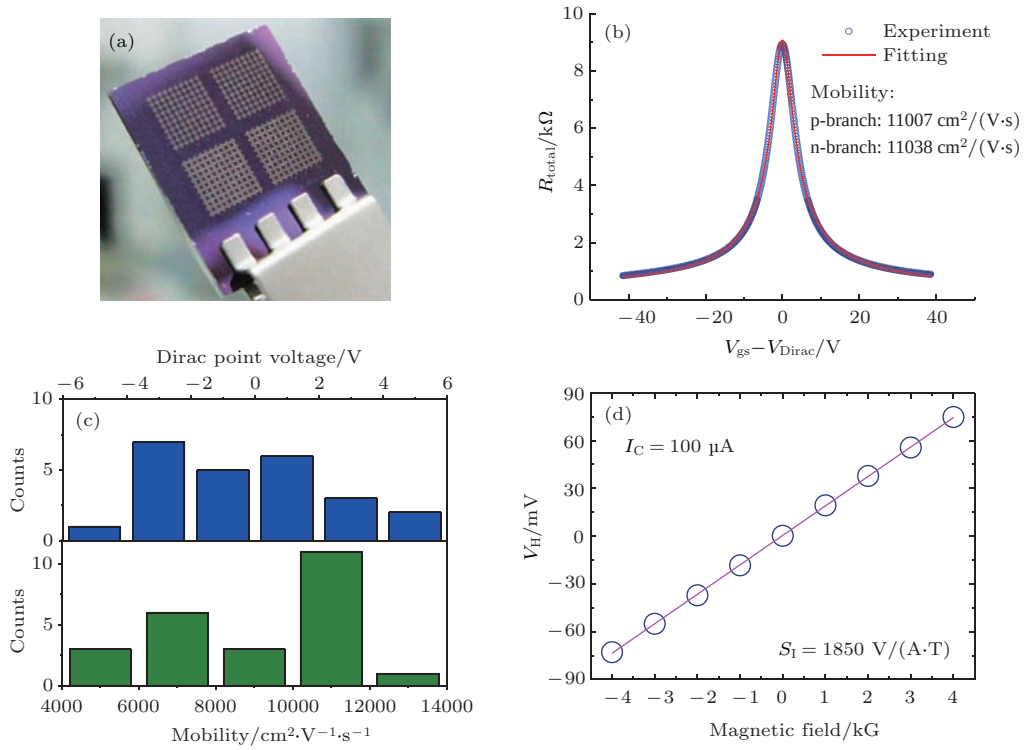


图 4 通过电子束光刻技术批量制备的石墨烯霍尔元件 (a) 霍尔元件阵列图; (b) 典型器件的转移曲线 [25]; (c) 石墨烯器件性能统计; (d) 典型霍尔元件的磁场响应特性, 其电流灵敏度为 1850 V/(A·T)

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 $cm^2/(V\cdot s)$, p支为11007 $cm^2/(V\cdot s)$. 石墨烯材料的V_{Dirac}为3 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 $cm^2/(V\cdot s)$, V_{Dirac}的均值约为0 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_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 V/(A·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 °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 °C以下[18], 经过优化甚至可以控制在110 °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 V/(A·T)[26], 分辨率为2.85 $mG/Hz^{0.5}$[9]. 在早期石墨烯霍尔元件的研究工作中[27−29], 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 $cm^2/(V\cdot s)$以下, 霍尔元件的灵敏度水平在1000 V/(A·T), 分辨率在10 $mG/Hz^{0.5}$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[7,24]; 2) 将沟道尺寸设计为长160 μm、宽50 μm. 长宽比大于3 : 1, 几何因素基本不影响灵敏度[30]; 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 $cm^2/(V\cdot s)$)和极低的载流子浓度(典型值3×10^{11} cm^{-2})[8]. 图5 (a)所示为石墨烯霍尔元件的V_H-B图, 从图中可以得到霍尔元件的电流相对灵敏度为2364 V/(A·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±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)[8], 在3 kHz下噪声功率约为10^{-15} V^2/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 kHz下达到了1 $mG/Hz^{0.5}$. 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 V/(A·T)[2]), 并可以与最好的III-V族异质结型霍尔元件相比拟.

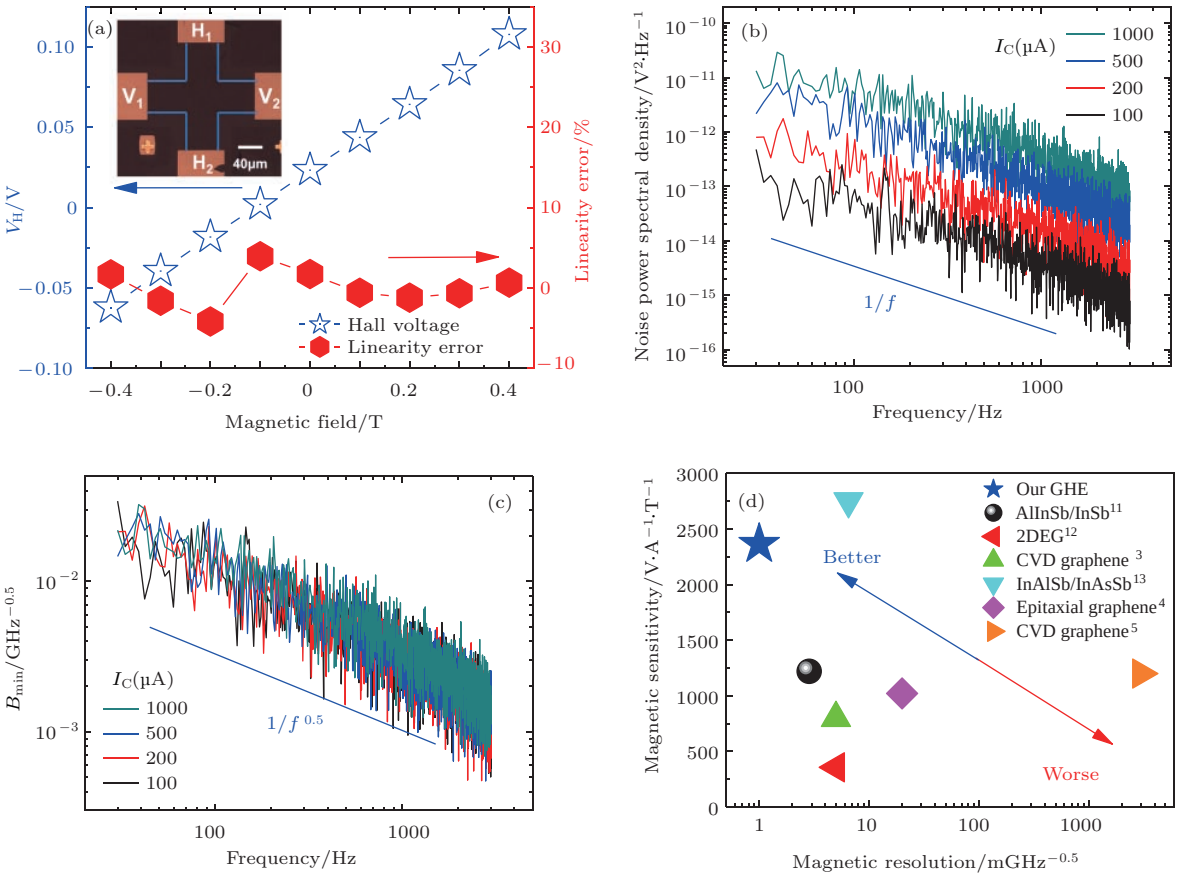


图 5 具备超高灵敏度和分辨率的石墨烯霍尔元件 [8] (a) 霍尔元件的 $V_{\rm H}$-B 图和线性误差; (b) 霍尔元件的噪声; (c) 霍尔元件的分辨率; (d) 不同霍尔元件灵敏度和分辨率对比

Fig. 5. Graphene Hall elements with ultra-high sensitivity and resolution: (a) $V_{\rm H}$-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 V/(A·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 $n_{[V_{\rm g}]}$ 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 $n_{\rm tot}$ 可以由以下表达式近似估计 [31]:

$$n_{\rm tot} = \sqrt{n_0^2 + n_{[V_{\rm g}]}^2}. \tag{9}$$

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]:

$$S_{\rm I} = -\frac{\alpha}{e}\frac{n}{n^2 + n_0^2}, \tag{10}$$

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, α 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 $S_{\rm Imax} = \alpha/(2n_0e)$. 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 V/(A·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.

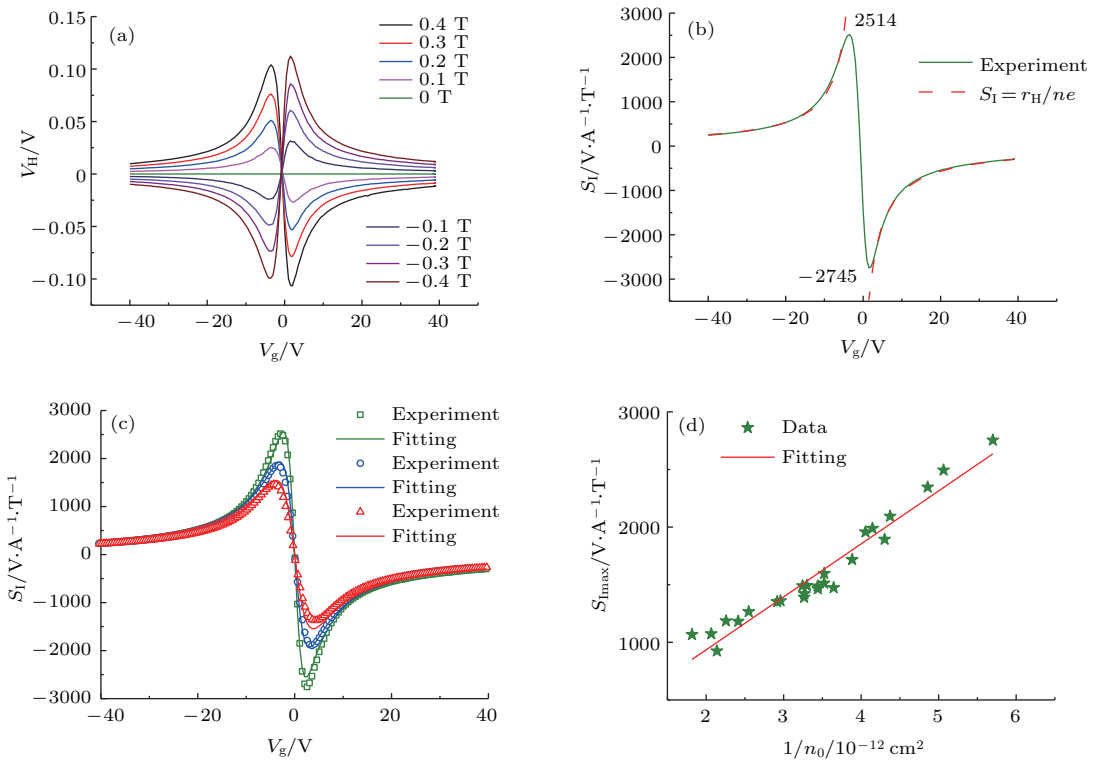


图6 石墨烯霍尔元件的灵敏度极限探索[30] (a) 霍尔元件的霍尔电压随底栅电压的变化; (b) 霍尔元件的灵敏度随栅压的变化; (c) 石墨烯霍尔元件的模型拟合结果与实验结果对比; (d) 霍尔元件灵敏度与$1/n_0$的关系

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[1]. 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±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±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[1]. 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±800 ppm/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 ppm/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.

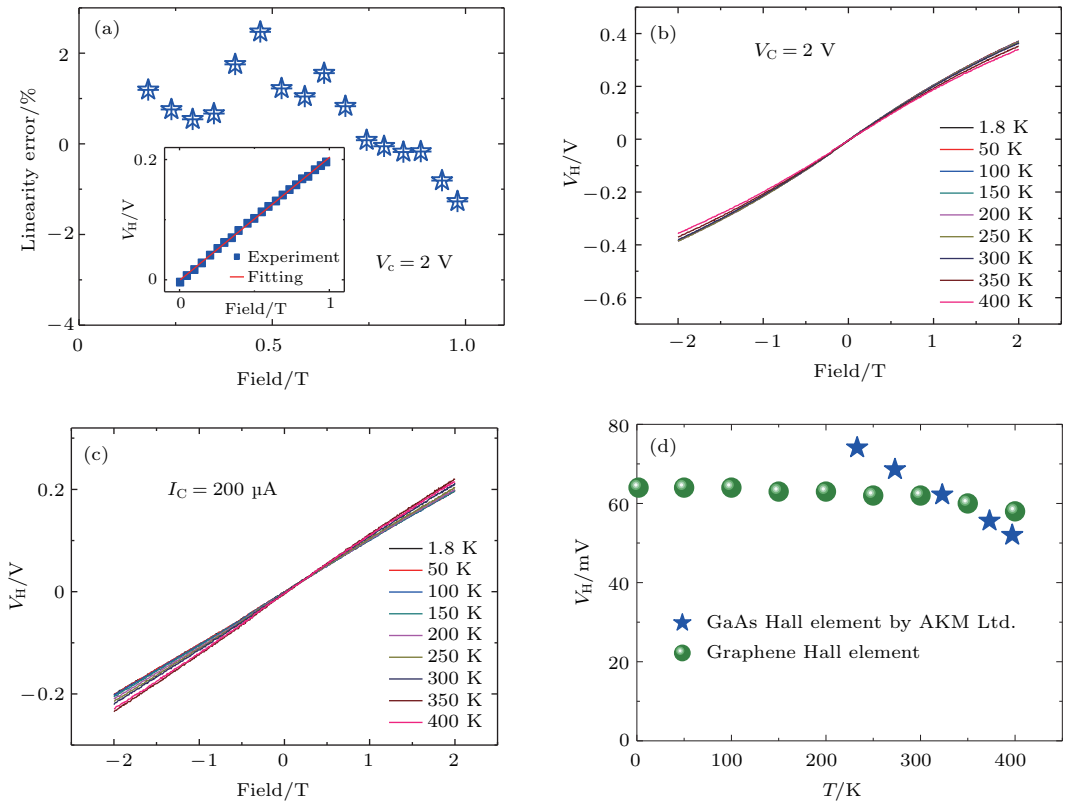


图 7 石墨烯霍尔元件的线性度和温度稳定性[1] (a) 霍尔元件的线性误差; (b) 石墨烯霍尔元件在电压模式下磁响应的温度特性; (c) 石墨烯霍尔元件在电流模式下磁响应的温度特性; (d) 石墨烯霍尔元件和商用霍尔元件的温度特性对比

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[14,15]. 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 V/(A·T)[32]. 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[33]. 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 V/(A·T), 电压相对灵敏度达到了 0.134 V/(V·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 V/(A·T), 0.07 V/(V·T))[2,6]. 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 ±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 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.

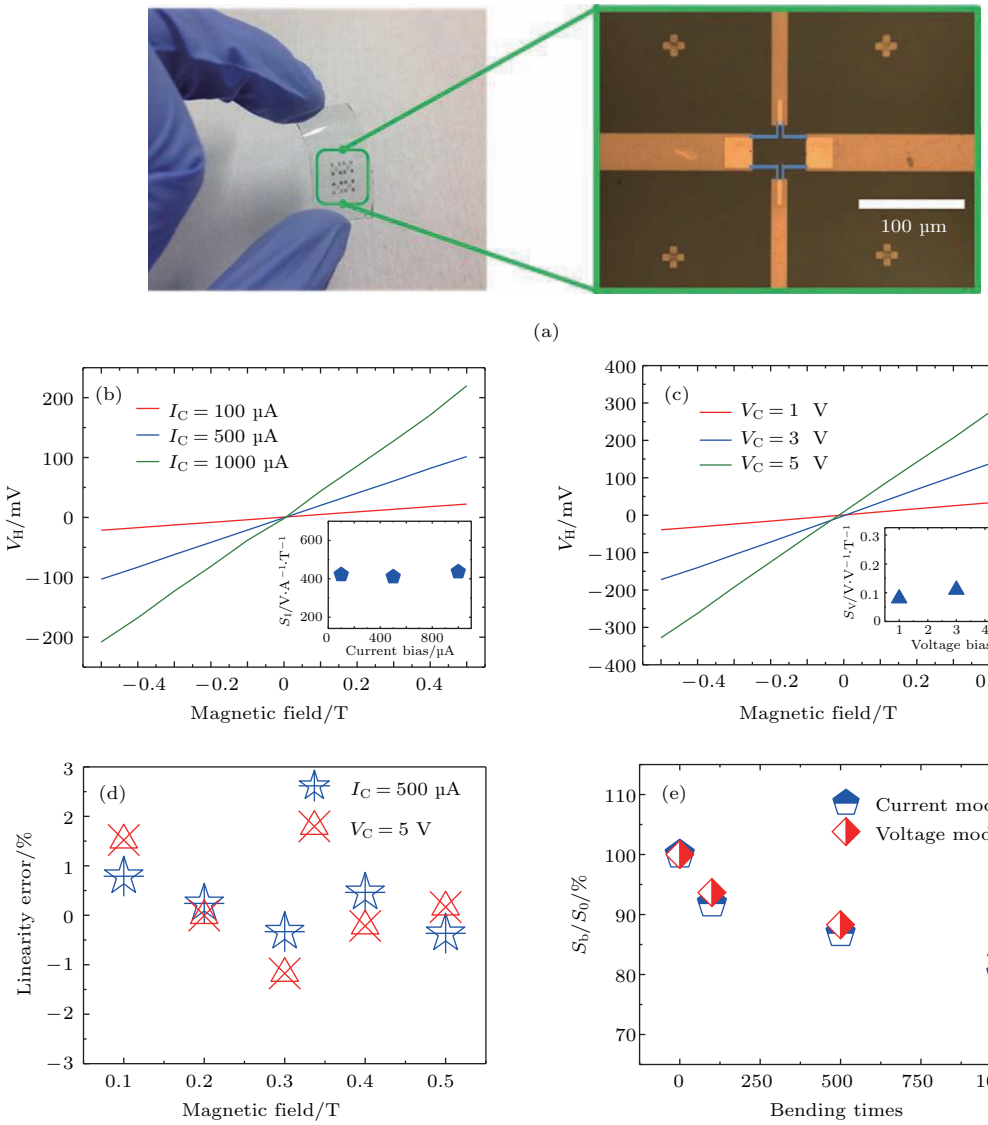


图 8 柔性石墨烯霍尔元件 [33] (a) 柔性石墨烯霍尔元件的光学照片; (b) 霍尔元件电流模式下的 V_H-B 图; (c) 霍尔元件电压模式下的 V_H-B 图; (d) 霍尔元件的线性误差; (e) 霍尔元件的抗弯曲特性测试结果

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 V/(A·T) 和 0.06 V/(V·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 ±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 mG/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

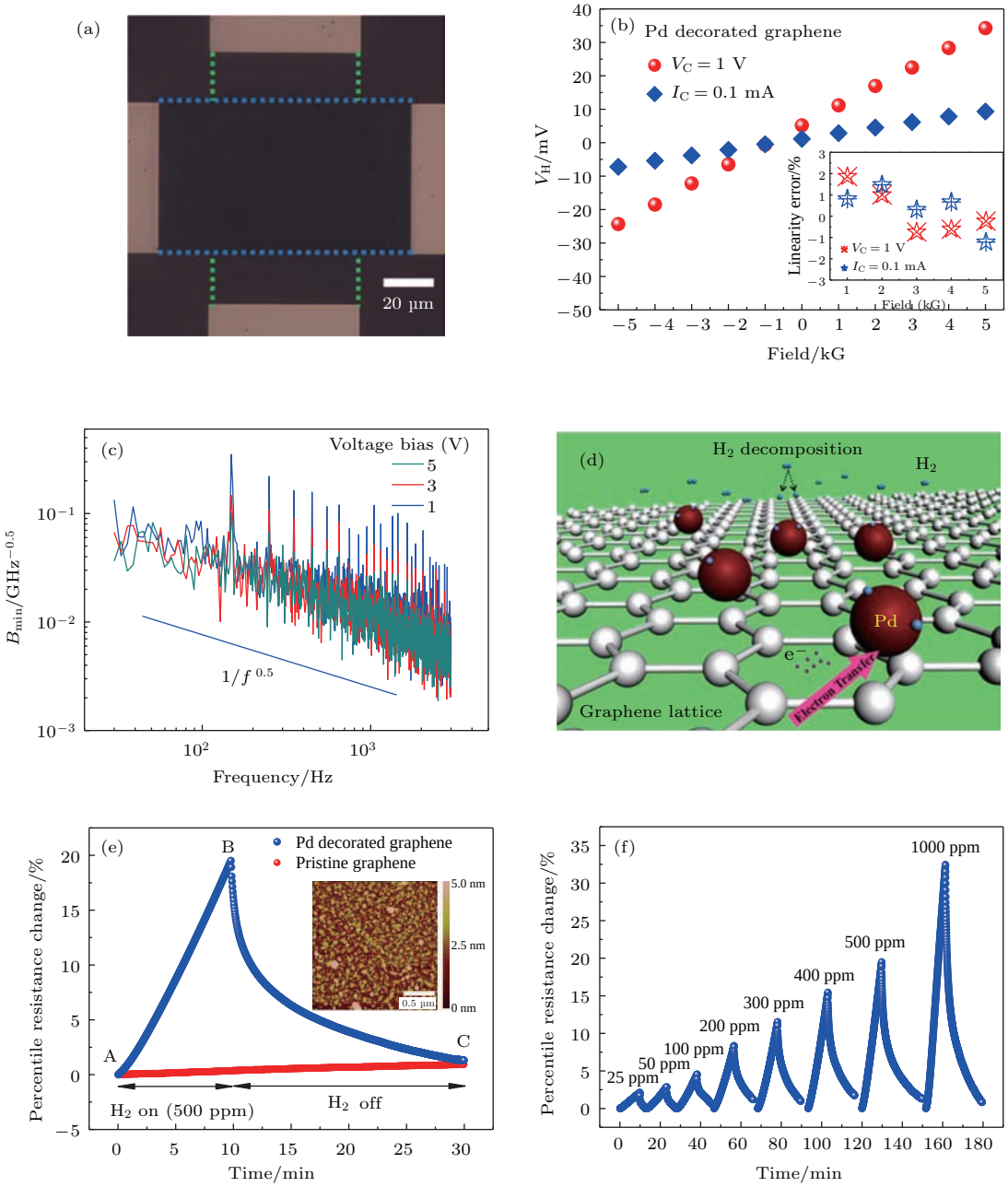


图 9 多功能石墨烯磁/氢气传感器 [35] (a) 传感器的光学照片; (b) 传感器的 V_H-B 图及线性误差; (c) 传感器的磁分辨率; (d) 传感器的氢气探测机理; (e) 传感器的氢气响应结果; (f) 传感器在不同氢气浓度下的响应

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 cm^2/(V·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,

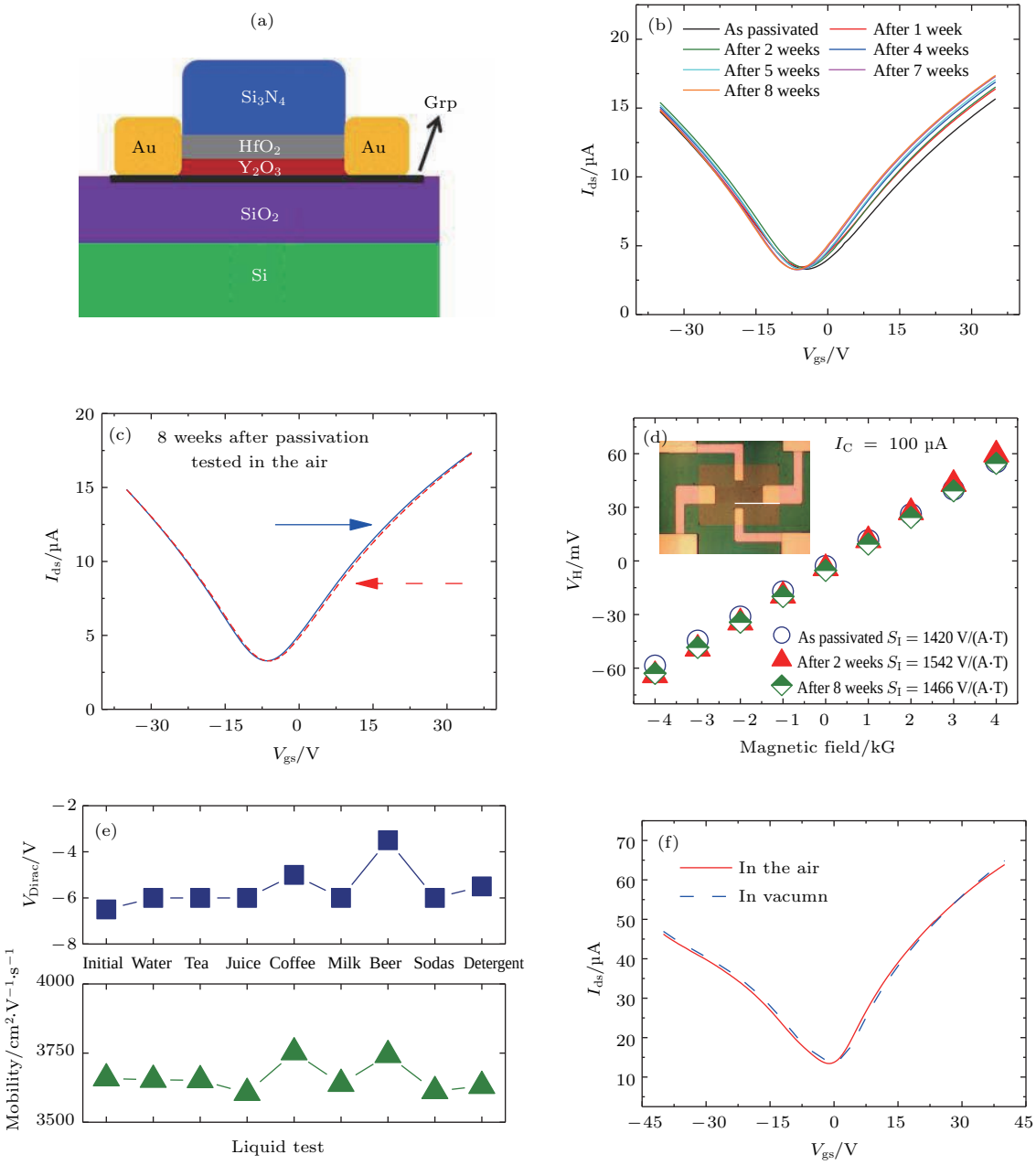


图 10 石墨烯霍尔元件的钝化 (a) 钝化结构示意图; (b) 钝化后石墨烯电学性能的时间稳定性; (c) 8 周后石墨烯的电回滞特性; (d) 钝化后霍尔元件磁探测性能的时间稳定性; (e) 霍尔元件的液体抵抗性测试; (f) 霍尔元件的气体抵抗性测试

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) hysterisis 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 (Y_2O_3) 和20 nm氧化铪 (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 (Si_3N_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±5%以内, 狄拉克点漂移幅度在±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 Si_3N_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. 从理论上来讲, 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 μm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±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($S_V \approx 5$ V/(V·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.

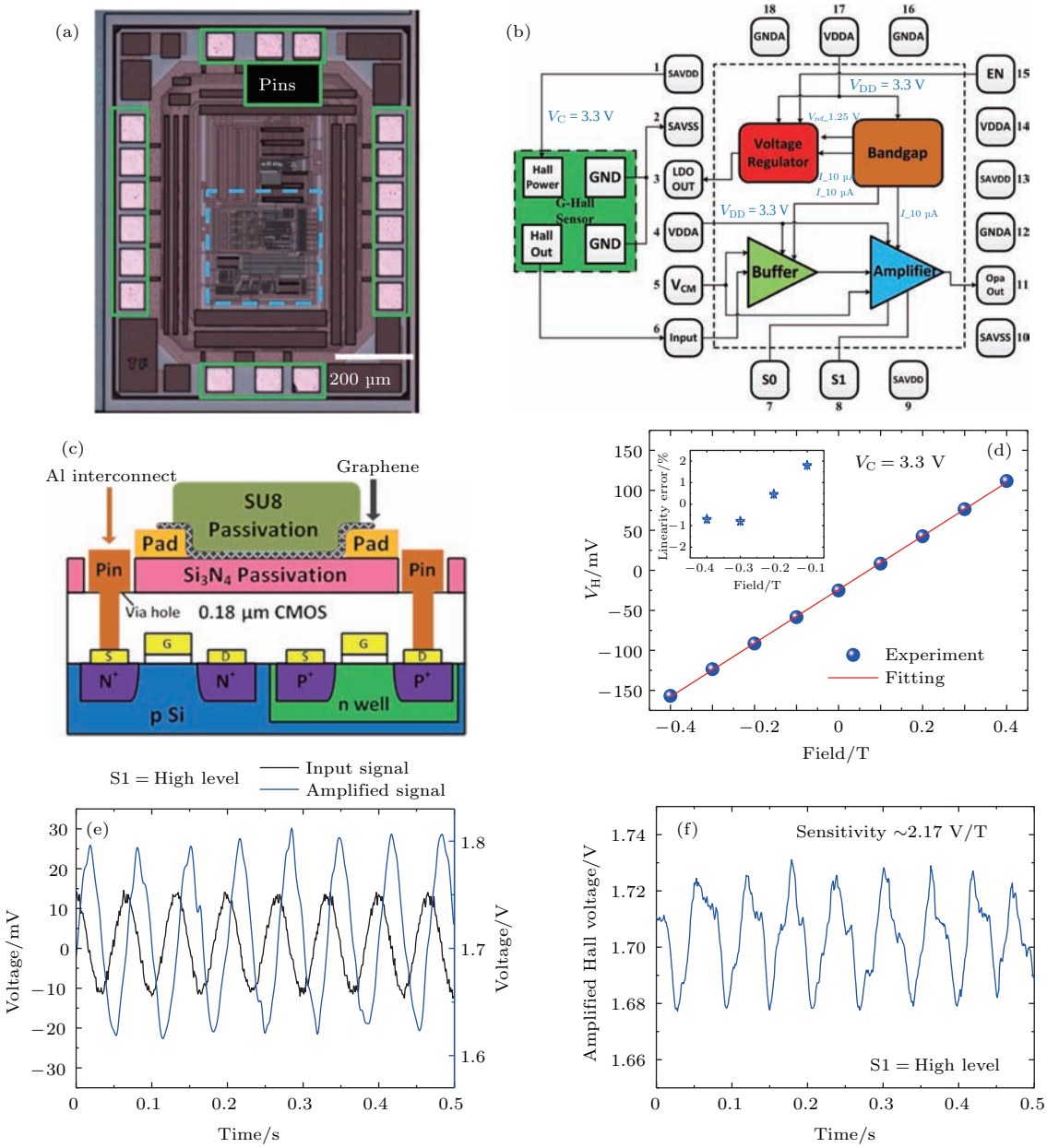


图11 石墨烯/硅CMOS霍尔集成电路的演示[18] (a) 硅基芯片的光学照片; (b) 集成电路原理示意图; (c) 集成芯片的侧视图; (d) 霍尔元件的磁场响应特性; (e) 硅基电路的测试结果; (f) 霍尔集成电路的测试结果

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† Peng Lian-Mao‡

(*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

* 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).

† Corresponding author. E-mail: zyzhang@pku.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: lmpeng@pku.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

石墨烯射频器件研究进展

卢琪 吕宏鸣 伍晓明 吴华强 钱鹤

Research progress of graphene radio frequency devices

Lu Qi Lyu Hong-Ming Wu Xiao-Ming Wu Hua-Qiang Qian He

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 218502 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.218502
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218502
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

玉米淀粉固态电解质质子\电子杂化突触晶体管
Corn starch solid electrolyte gated proton/electron hybrid synaptic transistor
物理学报.2017, 66(16): 168501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.168501

电荷失配对SiC半超结垂直双扩散金属氧化物半导体场效应管击穿电压的影响
Influence of charge imbalance on breakdown voltage of 4H-SiC semi-superjunction VDMOSFET
物理学报.2014, 63(20): 208501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.208501

电荷失配对SiC半超结垂直双扩散金属氧化物半导体场效应管击穿电压的影响
Influence of charge imbalance on breakdown voltage of 4H-SiC semi-superjunction VDMOSFET
物理学报.2014, 63(20): 208501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.208501

高功率微波作用下高电子迁移率晶体管的损伤机理
High power microwave damage mechanism on high electron mobility transistor
物理学报.2016, 65(16): 168501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.168501

电荷失配对SiC半超结垂直双扩散金属氧化物半导体场效应管击穿电压的影响
Influence of charge imbalance on breakdown voltage of 4H-SiC semi-superjunction VDMOSFET
物理学报.2014, 63(20): 208501 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.208501

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

石墨烯射频器件研究进展*

卢琪[1)] 吕宏鸣[2)] 伍晓明[1)] 吴华强[1)3)] 钱鹤[1)3)]†

1) (清华大学微电子所, 北京 100084)

2) (莱斯大学, 得克萨斯州休斯敦市 77005)

3) (清华信息科学与技术国家实验室, 北京 100084)

(2017 年 7 月 4 日收到; 2017 年 8 月 4 日收到修改稿)

石墨烯因具有优良的电学特性, 在半导体行业中受到广泛关注, 特别因其具有超薄的结构和极高的载流子迁移率, 为解决短沟道效应提供了可能, 并且在高速电子领域具有应用前景. 近年来, 使用石墨烯作为沟道材料制备射频晶体管及射频电路是发挥石墨烯材料优势的一个重要研究方向. 制造高性能的射频器件, 首先要制备出高性能的石墨烯材料. 在金属衬底上沉积均匀的单层石墨烯材料或者在绝缘衬底上外延生长单层、双层石墨烯材料都是获得高质量石墨烯材料的常用方法. 器件结构及工艺流程的设计也是提升晶体管射频性能的重要因素, 多指栅结构、T 型栅结构、埋栅结构以及自对准工艺的发展能够有效改善石墨烯射频晶体管的截止频率及最大振荡频率. 石墨烯晶体管独特的电学特性使得其除了可以构造与其他半导体材料电路相似的射频电路结构, 还可以构造出功能完整并且结构更加简单的新型射频电路结构.

关键词: 石墨烯, 场效应晶体管, 射频, 截止频率

PACS: 85.30.Tv, 73.50.–h, 73.22.–f, 73.40.Cg **DOI:** 10.7498/aps.66.218502

1 引 言

随着集成电路制造技术的不断发展, 硅基互补金属氧化物半导体 (CMOS) 晶体管的工艺节点逐渐进入了 10 nm 及以下, 集成电路的集成度在不断提高. 但是, 由于短沟效应等物理规律的限制, 集成电路制造工艺节点进一步提升的难度越来越大, 摩尔定律可能终结. 因此, 研究器件新结构以及新的半导体材料是近年来解决这些问题的主要技术路径.

自 2004 年英国曼彻斯特大学的两位科学家 Geim 和 Novoselov 使用机械剥离得到单层石墨烯材料之后, 这种二维材料由于其优越的电学、机械、和热学等性能, 获得了广泛关注与研究 [1,2]. 解决短沟道效应引起的晶体管阈值电压降低、漏致势垒降低等问题的有效方法是减薄栅介质层以及栅控区域的厚度. 单层石墨烯作为沟道材料只有一个原子层厚度, 使栅控区域厚度降低到极限, 从而为解决短沟道效应提供可能 [3]. 另外, 由于石墨烯单层结构声子散射小, 使得石墨烯具有超高的载流子迁移率, 室温下实测超过 100000 $cm^2/(V{\cdot}s)$ [4]. 如此高的迁移率使石墨烯在高频领域中具有非常广阔的应用前景. 此外, 石墨烯具有超高的强场漂移速度, 能够承受由于栅长减小导致的超高的沟道电场强度 [3]. 基于石墨烯材料的这些优点, 石墨烯晶体管的研究得到了广泛的关注.

大面积石墨烯单层的生长转移技术及其适用于光刻、刻蚀等微纳加工技术的特点, 为实现石墨烯晶体管的集成提供了保障. 然而, 石墨烯沟道晶体管与传统硅金属氧化物半导体场效应晶体管 (MOSFET) 在结构及性能都有一些区别, 图 1 为典型硅基 MOSFET 和顶栅石墨烯晶体管的结构示意图, 以及石墨烯晶体管的转移特性和输出特

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CBA01604)、国家自然科学基金 (批准号: 61377106, 61474072) 和北京市自然科学基金 (批准号: 4162031) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qianh@mail.tsinghua.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

性[3]. 由图1(c)可以看出, 由于石墨烯没有禁带, 导致石墨烯晶体管的关态电流很大, 器件开关比很小, 不能直接用于数字电路. 但是在射频(radio frequency, RF)领域, 通常不会关心开关比的大小. 考虑到石墨烯有很高的载流子迁移率, 石墨烯晶体管在射频领域有很大的应用潜力, 因此, 其高频特性以及其射频电路的研究受到了极大的关注. 本文主要介绍近年来射频石墨烯场效应晶体管的结构设计、制作工艺、性能测试及其在射频电路方面的研究进展.

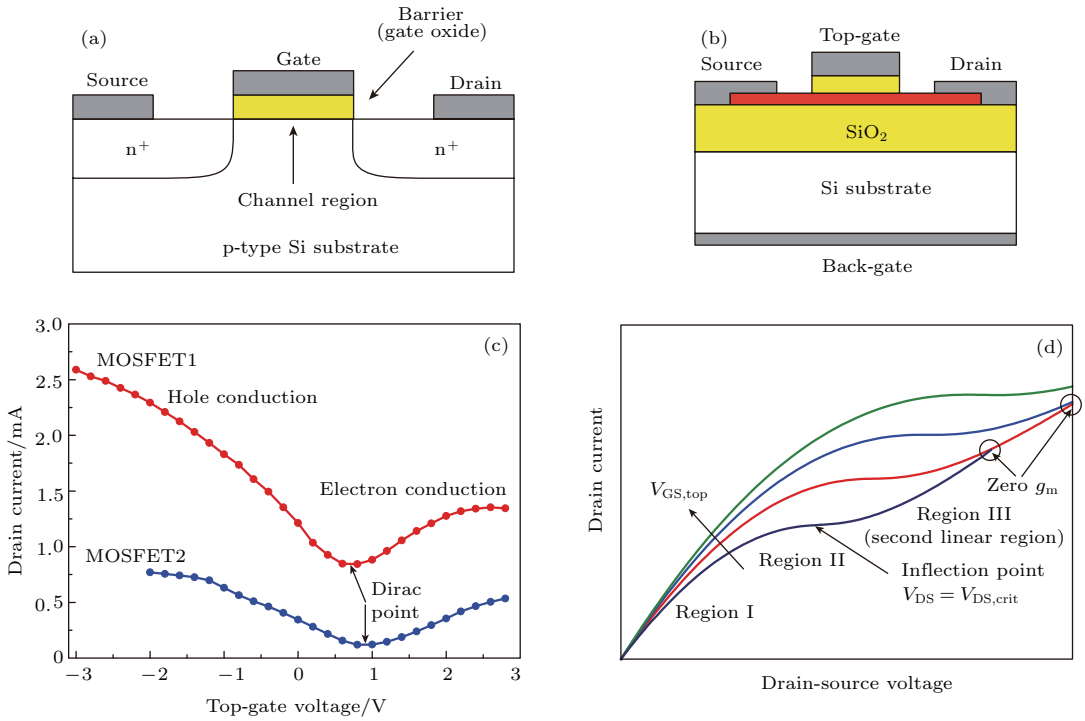


图1 MOSFET与石墨烯晶体管结构特点[3] (a) n型沟道硅MOSFET截面示意图; (b) 石墨烯晶体管结构示意图, 红色区域代表石墨烯; (c) 石墨烯晶体管转移特性曲线; (d) 石墨烯晶体管输出特性曲线

Fig. 1. Structure of MOSFET and graphene field effect transistors[3]: (a) Cross-section of an n-channel Si MOSFET; (b) schematics of graphene transistor, where red block refers to graphene; (c) transfer curve of graphene transistor; (d) output curve of graphene transistor.

2 高性能石墨烯材料的制备

石墨烯的制备方法有很多, 包括机械剥离、液相分离[5−7]、碳化硅外延[8−10]、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)[11−13]等. 机械剥离法获得的石墨烯质量好, 但是材料面积很小, 无法用于生产, 主要应用于材料性能研究和器件原理性验证; 液相分离得到的石墨烯一般杂质较多, 无法获得大面积单层石墨烯, 常应用于电子墨水、能量储存等领域; 而CVD与碳化硅外延方法得到的石墨烯材料更适合在电子领域的应用, 质量较好并且面积较大[14].

2.1 CVD法制备石墨烯

CVD法制备石墨烯材料时, 常用金属铜、铂作为衬底, 得到的石墨烯多为多晶材料. 多晶材料存在晶界, 晶界散射将影响石墨烯载流子的迁移率. 因此, 有很多工作致力于生长高质量、大面积的单晶石墨烯, 目前单晶石墨烯的晶筹已经可以达到毫米甚至厘米量级[15−21].

此外, 在金属衬底上生长的石墨烯, 还需要通过转移工艺将其置于硅或者其他基片表面进行后续的晶体管工艺. 而转移过程会对石墨烯引入沾污和缺陷, 如残余的聚合物支撑层等. 因此, Feng等[22]、Liu等[23,24]、Wu等[25]在绝缘或宽禁带半导体材料如$SrTiO_3$、熔融态玻璃及SiC上直接生长、外延石墨烯, 该方法能够避免转移过程对石墨烯性能的影响.

常用的SiO_2等介质材料对石墨烯载流子有很大的散射, 使其实际迁移率远小于本征值. 六方氮化硼(hexagonal boron nitride, hBN)是一个宽禁带、性能稳定的二维材料, 其表面比SiO_2等更平滑、

更干净, 且没有悬空键, 是提高二维材料晶体管特性的良好衬底. 直接在hBN衬底上生长高质量的石墨烯材料, 也是当前研究的热点之一[26−29].

2.2 CVD石墨烯的转移

金属衬底上CVD生长的石墨烯样品通常需要转移到其他衬底上进行器件制备. 常用的方法是使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或者其他高分子聚合物作为支撑物进行转移, 但高分子聚合物容易残留在石墨烯表面, 引入沾污, 从而影响石墨烯的性能. 利用小分子聚合物, 例如: 2-(diphenylphosphory) spirofluorene (SPPO1)[30]或松香[31]作为支撑层的缓冲层、或者代替传统的支撑层, 去除更加容易、干净, 可以改善转移后石墨烯的质量. 此外, 还可以选择使用金属材料作为转移支撑物, 能够在对石墨烯进行保护的同时, 作为器件结构的一部分[32].

3 石墨烯射频场效应晶体管的建模与结构

3.1 石墨烯射频场效应晶体管的建模

半导体器件的电路模型是半导体制造与电路设计者之间的桥梁, 在半导体领域具有重要的作用[33]. 在单管器件的电学特性方面, 北京大学Lü等[34]使用第一性原理量子传输模拟构造了沟道长度小于10 nm的石墨烯场效应晶体管, 并计算其射频特性. 该课题组在典型石墨烯场效应晶体管结构(如图1 (b)所示)的基础上设计了两种沟道结构: 六方氮化硼/单层石墨烯/六方氮化硼与双层石墨烯, 这两种结构在垂直外加电场的作用下都能够打开石墨烯禁带. 石墨烯禁带打开后可以观察到明显的漏极电流饱和, 从而提高器件的最大本征电压增益. 仿真结果表明, 当栅长从9.86 nm减小至0.91 nm时, 石墨烯晶体管本征截止频率(cut-off frequency, f_{T})从3.4 THz提高到了21 THz, 展示出石墨烯晶体管在高频下的应用潜力.

在晶体管电路设计方面, 器件的集约模型(compact model)能够准确地描述晶体管的性能, 并且可解析, 不含微分、积分, 常用在电路以及系统级的设计仿真中. 与MOSFET相比, 石墨烯场效应晶体管的集约模型需要改进电荷层模型(charge sheet model)[35]、虚拟源电流电压模型(virtual-source current–voltage model)[36]等. 此外, 针对石墨烯晶体管在模拟、射频领域应用时不需要对能带进行调控, 以及锥形能带导致的载流子速度一致的特点, 提出了漂移-扩散模型(drift-diffusion model)[37,38]以及以玻尔兹曼方程为基础建立的模型[39]等. 武汉大学[40]、清华大学[38,41]在石墨烯场效应晶体管集约模型的基础上, 对石墨烯射频倍频器、混频器及放大器电路进行了仿真, 为石墨烯射频电路的设计与实验研究提供了有效的支持.

3.2 双指/多指栅结构

双指及多指栅结构是改善晶体管射频特性的常用方法之一: 通过并联多个同样的栅线条, 可以有效减小栅极电阻, 从而增大器件的最高振荡频率(f_{max}). 石墨烯射频晶体管常采用双指及多指栅结构[42−44], 如图2所示. 此外, 栅极与源漏电极之间的间距也是影响射频性能的一个重要因素. 通过缩小栅极与源漏之间的间距, 可以减小石墨烯沟道未被栅覆盖区域的接入电阻(access resistance, R_{A}), 有效改善石墨烯晶体管直流特性, 增大跨导g_{m}, 从而改善晶体管的本征截止频率f_{T}. 同时, R_{A}的减小在改善晶体管f_{max}上也发挥了重要作用[44].

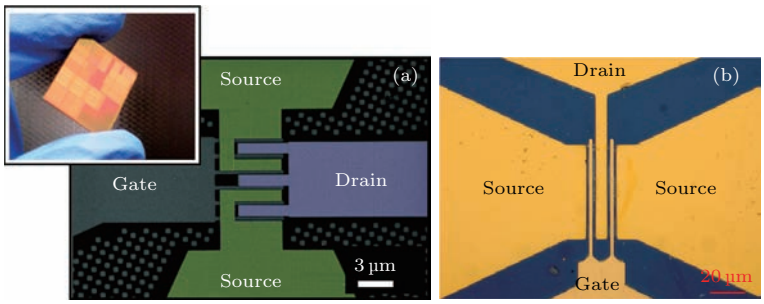


图2 典型的栅结构示意图 (a)六指栅结构[43]; (b)双指栅结构[44]

Fig. 2. Typical gate structure used in radio frequency graphene field effect transistor design: (a) Six-finger gate structure[43]; (b) duel-gate structure[44].

3.3 T型栅结构

T型栅结构是超高速射频晶体管设计时常用的一种结构, 此结构能够增大栅极的横截面积, 从而在保证沟道长度尽可能小的同时减小栅极电阻, 改善晶体管的射频性能[42]. 典型的T型栅结构如图3 (b)所示.

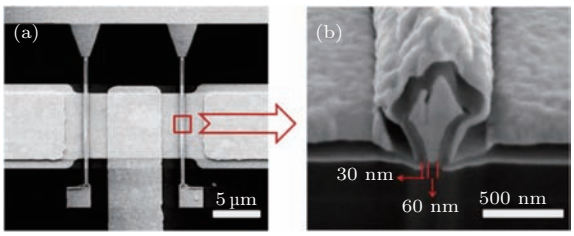


图3 T型栅石墨烯场效应晶体管示意图[32] (a) 双栅结构石墨烯场效应晶体管扫描电子显微镜图; (b) 局部放大的T型栅结构剖面聚焦离子束图

Fig. 3. Images of T-gate graphene field effect transistor[32]: (a) Scanning electron microscope image of a typical dual-gate graphene field effect transistor; (b) cross-section focused ion beam image of the T-gate.

通常情况下, 将T型栅结构与多指栅结构结合起来, 如图3 (a)所示, 并且精心设计工艺流程, 可以最大程度地改进石墨烯晶体管器件的射频性能.

4 石墨烯射频场效应晶体管的制造工艺

在制备石墨烯射频场效应晶体管的过程中, 石墨烯材料接触光刻胶、经过湿法和刻蚀工艺, 都会对石墨烯产生表面沾污、造成缺陷损伤等影响, 将极大地恶化单原子层石墨烯材料的电学性质. 为了更好地保留石墨烯的本征性能, 需要针对性地开发更适合石墨烯器件的工艺流程, 提升石墨烯射频晶体管及电路的性能.

4.1 器件工艺流程的改进

4.1.1 自对准工艺的改进

2014年, 河北半导体研究所Feng等[45]针对顶栅石墨烯晶体管, 改进了栅电极自对准工艺. 制备栅电极前, 在石墨烯上沉积一层金属金作为保护层, 此金属层同时也形成了源漏电极. 金属保护层能够使得石墨烯有效避免后续工艺带来的沾污, 从而改善晶体管的射频特性. 工艺流程如下: 首先, 在SiC(0001)衬底上外延生长好单层石墨烯样品后, 沉积20 nm的金属金; 随后, 使用三层胶工艺光刻出T型栅结构, 并且使用湿法工艺刻蚀掉T型栅结构下的金属金; 接下来, 沉积2 nm的金属铝并使其自然氧化, 得到Al_2O_3介质层; 在介质层上沉积180 nm铝形成T型栅; 最后, 经过剥离, 形成石墨烯场效应晶体管. 未被刻蚀的Au形成晶体管的源漏电极. 使用此工艺制备的石墨烯场效应晶体管展示出良好的栅极耦合及较小的寄生效应, 获得了良好的器件直流及射频性能. 对于栅长100 nm的石墨烯晶体管, 测得f_T达到93 GHz, f_{max}达到了105 GHz.

2015年, 西安电子科技大学Wu等[46]用物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)的方法在石墨烯上沉积SiO_2作为栅介质层, 同时也作为自对准栅极、源漏接触的掩膜. 随后使用热蒸发工艺沉积Ti/Au(20 nm/20 nm)作为栅极及源漏电极. 为了对栅、源、漏进行更好的隔离, 在栅介质层侧面再次使用PVD工艺沉积SiO_2, 之后再沉积金, 增加电极的厚度. 此工艺流程能够有效减小栅极与源漏之间由于重叠引起的寄生电容以及R_A的影响. 对于栅长1 μm的晶体管, 测得f_T为0.32 GHz.

4.1.2 埋栅结构与倒置工艺

2011年, IBM的Han等[47]提出了石墨烯晶体管的埋栅结构, 此结构与传统的集成电路工艺顺序一致, 先制备有源器件, 后制备引线及无源元件. 这就使得无源元件制备过程中可能引入对石墨烯的沾污, 影响器件性能.

2014年, 清华大学与IBM的Han等几乎同时提出了石墨烯倒置工艺流程[48−50]. 该流程先制备无源元件与互连线, 随后制备出埋栅结构, 之后再转移石墨烯, 形成晶体管结构. 工艺示意图如图4所示. 此方法与CMOS工艺能很好地兼容, 能够实现石墨烯与CMOS电路的集成, 并且能够有效避免复杂的工艺流程对石墨烯的沾污及性能的影响. 清华大学先在通用8寸CMOS生产线完成了石墨烯射频器件栅、源、漏电极和电路中无源元件、互连线的制备, 再自主完成石墨烯材料的相关工艺, 制成的200 nm栅长石墨烯晶体管的f_T和f_{max}分别达到35.4 GHz和50 GHz, 与同技术节点下硅基晶体管性能相近[50].

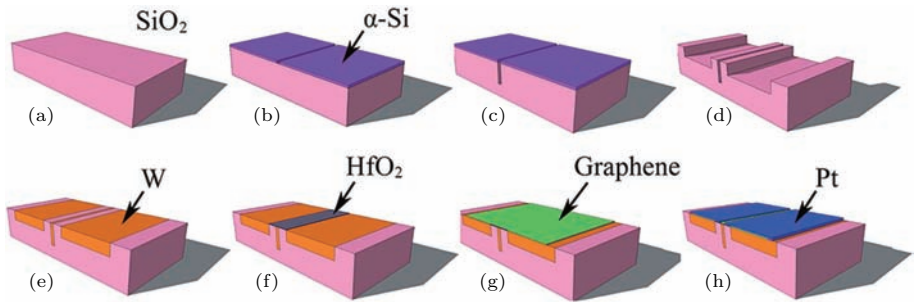


图 4 倒置工艺的工艺流程图[50] (a) 准备高阻的硅衬底; (b) 使用 α-Si 硬掩模定义栅极; (c) 刻蚀出栅极区域; (d) 定义并刻蚀出源漏区域的底电极; (e) 沉积金属 W 并且进行化学机械抛光; (f) 沉积栅介质层 HfO_2; (g) 转移石墨烯; (h) 制备源漏的顶电极

Fig. 4. Process flow of a graphene IC integration with the "inverted process"[50]: (a) High-res Si substrate; (b) definition of the gate on hard mask sacrificing layer; (c) etching of the gate; (d) definition and etching of the source/drain region bottom contacts; (e) W deposition and chemically mechanical polishing; (f) deposition of HfO_2 gate dielectric; (g) graphene transfer; (h) patterning source/drain top contacts by lift-off process.

4.2 石墨烯材料质量的改进

石墨烯晶体管中, 沟道材料的质量、衬底材料都是影响石墨烯射频晶体管及电路性能的重要因素. 因此, 石墨烯材料本身的工艺进步对石墨烯射频晶体管性能的提升起到关键作用.

4.2.1 绝缘衬底上外延石墨烯

直接在绝缘衬底上外延石墨烯可以避免转移过程对石墨烯引入沾污. 通过对生长温度、碳源浓度的精确控制, 可以使得石墨烯表面起伏更小, 一致性更好, 从而改善石墨烯晶体管的性能. 2014 年, 河北半导体研究所的Feng等[51]在2 in (1 in = 2.54 cm)蓝宝石衬底上外延石墨烯, 并制备了射频晶体管. 测试结果表明, 栅长100 nm的石墨烯晶体管 f_T 为32 GHz, f_{max} 为21.5 GHz.

4.2.2 单晶石墨烯材料

使用金属作为衬底的CVD石墨烯多为多晶材料, 多晶材料的晶界处存在载流子的散射, 从而影响石墨烯载流子迁移率等. 2014年, 北京大学Fu等[52]使用毫米尺度的石墨烯单晶材料制备了石墨烯射频晶体管阵列, 对同一块单晶石墨烯材料上不同位置处拉曼光谱峰位进行对比, 得到较好的一致性. 实验测得50 nm栅长单晶石墨烯晶体管的 f_T 达到178 GHz, 栅长600 nm的晶体管 f_{max} 达到33 GHz.

4.2.3 双层石墨烯材料

2014年, 河北半导体研究所的Feng等[53,54]使用双层石墨烯材料制备了射频场效应晶体管, 并研究了其与单层石墨烯射频场效应晶体管性能的差异. 单层及双层石墨烯材料是在4H-SiC衬底上外延得到的, 采用自对准工艺制备出晶体管器件. 测试结果表明, 双层石墨烯晶体管具有更大的电流密度、更大的跨导 g_m、以及更小的方阻 R_{on}, 并且能够实现电流的饱和, 如图5所示. 由于晶体管的 f_T 与 g_m 直接相关, 如(1)式所示:

$$f_T = \frac{g_m}{2\pi(C_{gs}+C_{gd})}, \tag{1}$$

式中, g_m 为跨导, C_{gs} 与 C_{gd} 为栅电容, 故双层石墨烯晶体管的 f_T 要明显高于单层石墨烯晶体管. 晶体管的 f_{max} 与 g_m 和多个外在寄生参数有关, 如下式所示:

$$f_{max} = \frac{g_m}{4\pi C_{gs}} \times \frac{1}{\sqrt{g_{ds}(R_i+R_s+R_G)+g_m R_G C_{gd}/C_{gs}}}, \tag{2}$$

式中, g_{ds} 为输出电导, R_i 为栅极覆盖处的沟道电阻, R_s 为源极电阻, R_G 为栅极电阻.

双层石墨烯晶体管的 f_{max} 也比单层石墨烯晶体管高. 实验结果表明, 对于栅长100 nm的器件, 单层石墨烯晶体管的 f_T 为40.3 GHz, 双层石墨烯晶体管的 f_T 则达到124.5 GHz; 至于 f_{max}, 单层石墨烯晶体管为17.1 GHz, 双层石墨烯晶体管达到49.8 GHz.

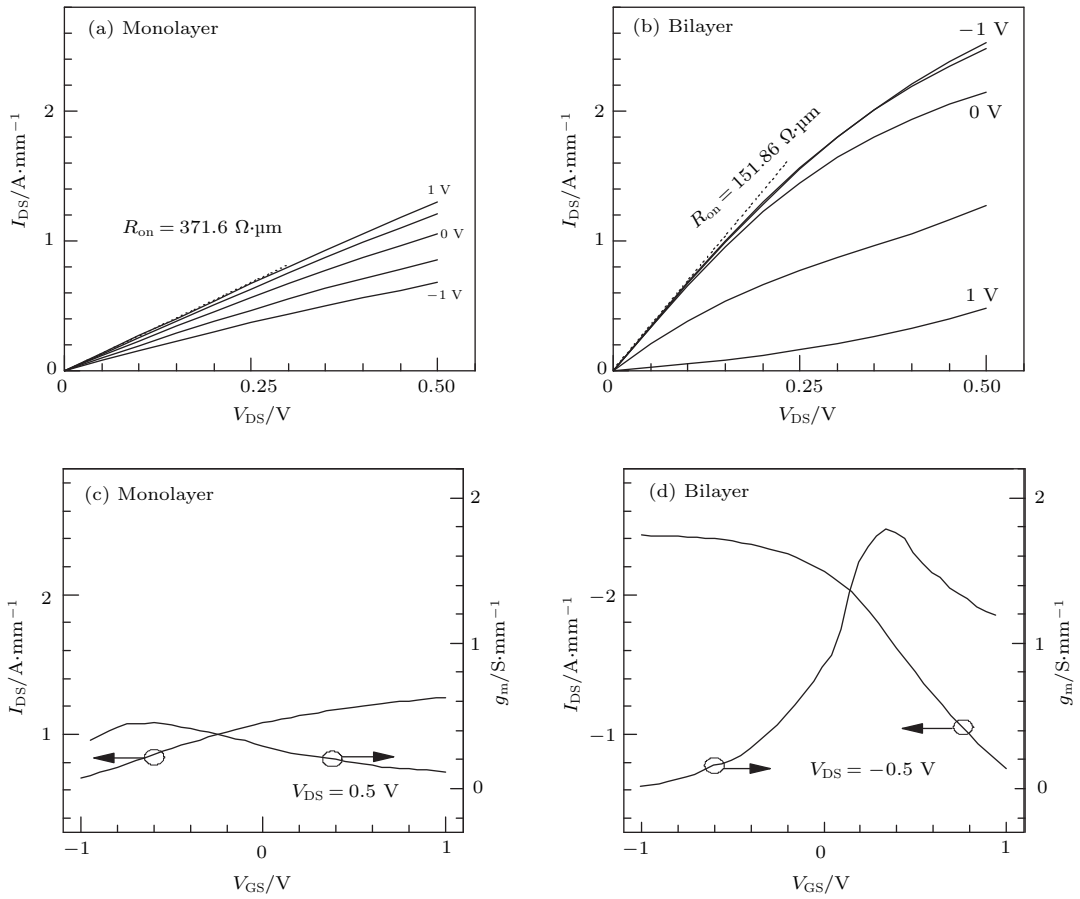


图 5 单层和双层石墨烯场效应晶体管的直流特性比较 [54] (a) 单层、(b) 双层石墨烯场效应晶体管的输出特性曲线; (c) 层、(d) 双层石墨烯场效应晶体管的转移特性曲线; L_g = 100 nm, W_g = 4 μm

Fig. 5. DC characteristics of monolayer and bilayer graphene field effect transistors [54]: (a) Monolayer and (b) bilayer graphene field effect transistor output characteristics; (c) monolayer and (d) bilayer graphene field effect transistor transfer curves. L_g = 100 nm, W_g = 4 μm.

4.2.4 石墨烯转移工艺

目前, 大多数制作晶体管的石墨烯材料都是在金属衬底上用 CVD 工艺制作的, 因此, 一定时期内, 转移工艺仍然是制作石墨烯晶体管难以避免的步骤. 常用的石墨烯转移方法是使用 PMMA 或者其他有机高分子聚合物作为支撑材料, 但是存在的问题是这些聚合物很难完全去除干净, 从而影响制备器件的性能. 为了消除聚合物的影响, 使用金属作为转移支撑层与热解保护层是一种有效的改进方式 [55]. 2016 年, 南京电子技术研究所的 Wu 等 [32] 使用金属金作为支撑层, 用于石墨烯的转移, 避免了聚合物对石墨烯的沾污. 除了支撑作用, 金属金还能避免石墨烯在后续光刻过程中被光刻胶污染, 同时, 也形成了晶体管的源漏接触电极. 这种转移方法, 配合改进的自对准工艺及 T 型栅结构的使用, 减小了工艺流程对石墨烯性能的影响, 也减小了晶体管 R_G 及寄生电阻, 故而得到迄今为止文献报道的最大 f_{max} 值: 200 GHz.

4.3 接触电阻的改善

在石墨烯场效应晶体管中, 石墨烯与源漏电极金属之间的接触电阻是影响晶体管射频特性的一个重要因素. 若接触电阻较大, 则漏电流会较小, 从而导致跨导较小, 根据 (1) 和 (2) 式可知, 晶体管的 f_T 与 f_{max} 会随之减小 [56].

二维半导体材料与三维金属材料的接触主要有两种形式: 面接触与边缘接触 (edge contact). 理论分析及实验结果表明, 边缘接触比面接触的接触电阻更小, 但是完全的边缘接触很难实现, 通常的接触形式是二者的结合 [57]. 实现边缘接触是降低接触电阻的一个有效方法 [58−60]. 此外, 如果石墨烯在转移及光刻过程中有残胶留在表面, 形成沾污, 也会影响接触电阻. 为了减小石墨烯表面的沾污, 常用的手段是使用等离子体、氧化性气体以

及热退火清理石墨烯表面[61−64]. 2013年, 北京大学Li等[65,66]使用紫外臭氧处理石墨烯表面, 使得接触电阻降低至200 Ω·μm, 并且有较好的可重复性与可靠性. 随后, 北京大学Peng等[67]及清华大学[50]都曾采用此方法对石墨烯表面进行处理, 改善了石墨烯射频晶体管的射频特性.

4.4 石墨烯射频场效应晶体管的性能

在过去的几年里, 石墨烯晶体管的射频性能被不断地提升. 自2010年以来, 加州大学洛杉矶分校的Cheng等[68]、Liao等[69]、以及IBM的Wu等[55]均实现了f_{T}超过300 GHz的石墨烯晶体管. 但是, 这些晶体管的$f_{\max}$仍然低于f_{T}, 而$f_{\max}$表征了晶体管的功率放大能力, 是晶体管最关键的参数之一.

2014年, 河北半导体研究所的Feng等[45]使用改进的T型栅自对准工艺制备出的晶体管, 在栅长为100 nm时f_{T}达到97 GHz, $f_{\max}$则超过100 GHz. 2016年, 南京电子技术研究所的Wu等[32]在T型栅自对准工艺基础上, 改进了石墨烯的转移方法, 得到200 GHz的$f_{\max}$, 这是迄今为止石墨烯晶体管$f_{\max}$的最高值. 同年, 清华大学采用与硅CMOS工艺兼容的"倒置工艺"流程得到的200 nm栅长晶体管, 其f_{T}和$f_{\max}$分别达到了35.4 GHz和50 GHz, 与同技术节点下硅基射频晶体管性能相近[50].

图6汇总了近几年石墨烯射频场效应晶体管所达到的射频性能[32,42,43,45,50−55,68−78]. 总体上, 石墨烯晶体管的截止频率f_{T}与栅长基本符合$1/L$率关系, 这说明载流子的传输是在接触限制的区域, 源漏接触电阻在调控沟道的电场中起主要作用, 而栅长的影响很小; 这与栅长较长时沟道电阻起主要作用的$1/L^2$率有一定区别[78]. 石墨烯晶体管的最高振荡频率$f_{\max}$与栅长之间有更复杂的关系, 它与f_{T}, R_{G}, g_{ds}等多个参数都有关系[55]. 最高振荡频率$f_{\max}$代表了晶体管的功率放大能力, 但由于石墨烯没有禁带, 严重影响了$f_{\max}$的值. 图6(c)展示了文献报道的石墨烯晶体管$f_{\max}$与f_{T}的相对关系, 虚线为f_{T}与$f_{\max}$相等的示意线. 由图6(c)可以看出, 目前多数文献报道的石墨烯晶体管的$f_{\max}$仍然小于f_{T}, 与硅材料制备的射频晶体管性能还有一些差距. 使用双层石墨烯、打开石墨烯禁带、进一步改进器件结构和工艺、提高石墨烯材料质量, 是进一步提升石墨烯晶体管射频特性的方向.

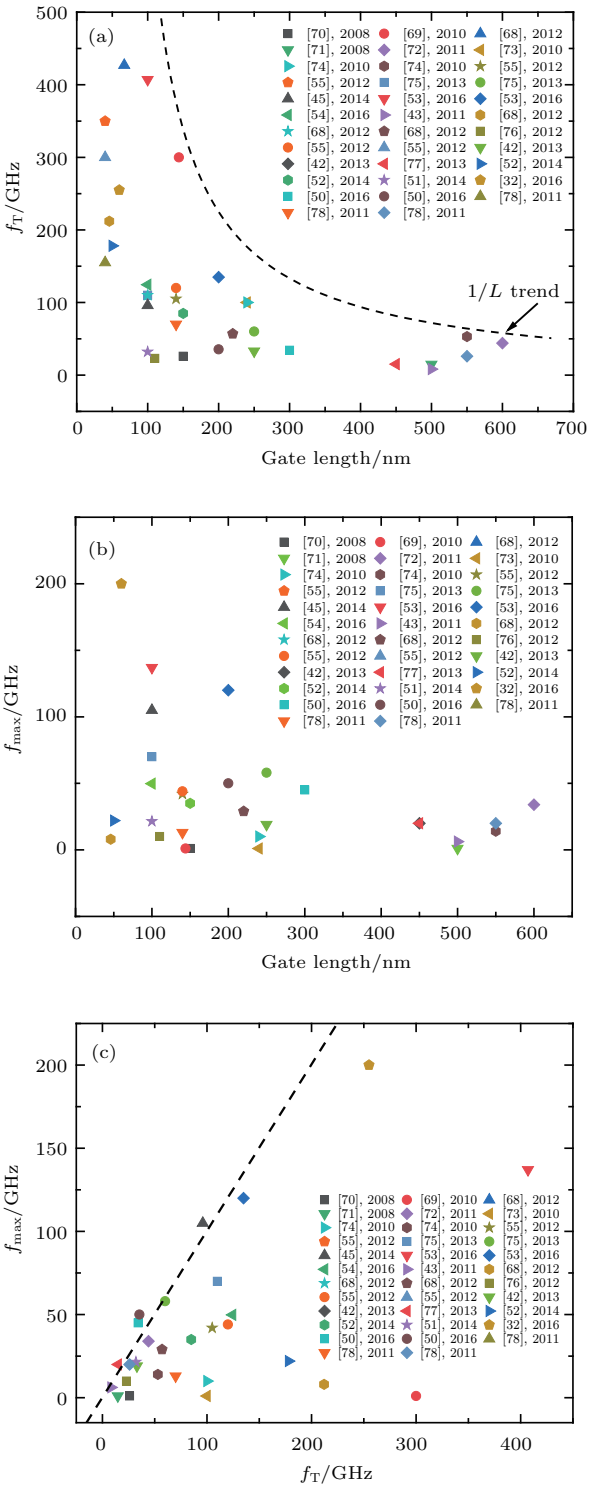


图6 石墨烯射频场效应晶体管性能总结[32,42,43,45,50−55,68−78] (a) f_{T}与栅长的关系; (b) $f_{\max}$与栅长的关系; (c) $f_{\max}$与f_{T}的关系

Fig. 6. Summary of graphene radio frequency field effect transistors[32,42,43,45,50−55,68−78]: (a) f_{T} versus gate length; (b) $f_{\max}$ versus gate length; (c) $f_{\max}$ versus f_{T}.

5 石墨烯场效应晶体管射频电路

基于石墨烯场效应晶体管制作多种类型的射频电路, 可以验证石墨烯晶体管的射频特性并探索其在射频领域的应用前景. 同时, 石墨烯晶体管具有双极型特性等有别于硅基晶体管的特点, 使得一些石墨烯晶体管射频电路具有独特的工作原理和结构.

5.1 倍频器

倍频器是一个输出频率为输入频率整数倍的电路, 广泛应用于通信、调频设备、太赫兹成像等领域中. 2009年, IBM的Wang等[79]利用石墨烯晶体管独特的"V"形转移特性, 设计制作了结构十分简单的石墨烯晶体管倍频器. 该电路利用栅极直流电压将石墨烯晶体管偏置在转移曲线中电导最小的点, 即石墨烯的狄拉克点, 并且在栅极叠加频率为f_0的正弦信号, 则会在晶体管漏极得到频率为$2f_0$的信号. 该石墨烯倍频器可以实现输入10 kHz、输出20 kHz的倍频功能, 输出频谱的纯度达到94%.

2014年, 清华大学使用倒置工艺制备出石墨烯倍频器集成电路, 包含一个石墨烯射频场效应晶体管和一个片上电感[49], 片上电感实现了带通滤波的功能[47], 过滤掉其他倍频、射频及漏端偏置等信号. 此电路实现了4 GHz的3 dB带宽, 并且在输入信号为3 GHz时, 转换增益达到−26 dB.

2015年, 北京大学Peng等[67]在聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylene naphthalate, PEN)衬底上制备出电子、空穴迁移率均超过10000 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$的柔性晶体管, 并以此为基础制备出石墨烯倍频器. 电路的输入频率为10 kHz时, 倍频器的转换增益达到−13.6 dB, 频谱纯净度达到96.6%. 将输入频率提高至10 MHz时, 倍频器仍能正常工作, 转换增益为−17.7 dB, 频谱纯净度为97.7%.

5.2 混频器

混频器输出信号的频率为输入信号频率的差、和、或为两者的组合. 2010年, Wang等[80]利用石墨烯的双极输运特性制备出新型的混频器电路. 利用石墨烯对称的双极输运特性, 混频器可以有效地消除偶次交调的影响. 通过栅电压将晶体管偏置在电导最小点的附近, 并且引入10.5 MHz的射频(RF)输入信号及10 MHz的本振(LO)信号, 得到电路的转换损耗为35—40 dB. 使用双音法(two-tone test)测得输入三阶交调点(input third-order intermodulation intercept, IIP3)为13.8 dBm.

2015年, 清华大学选用交叉耦合的双平衡电路结构设计了石墨烯晶体管混频器, 此结构具有抑制RF信号、LO信号穿通, 消除偶次交调等优点. 电路的制备使用了倒置工艺, 电路芯片上集成了4个石墨烯晶体管、4个片上电感以及4个金属-绝缘体-金属电容. 图7为石墨烯双平衡阻性混频器电路的结构示意图及测试实物照片[81]. 当此电路的本振频率为3.5 GHz、射频信号为3.6 GHz时, 得到下变频信号(100 MHz处)的转换损耗为33 dB, 使用双音法测得的IIP3为21 dBm. 通过与单个石墨烯晶体管制备的阻性混频器对比可知, 双平衡结构可以有效地改善混频器的线性度. 此外, 即使混频器中的4个晶体管转移特性的不完全一致, 此电路仍能保持较好的混频性能.

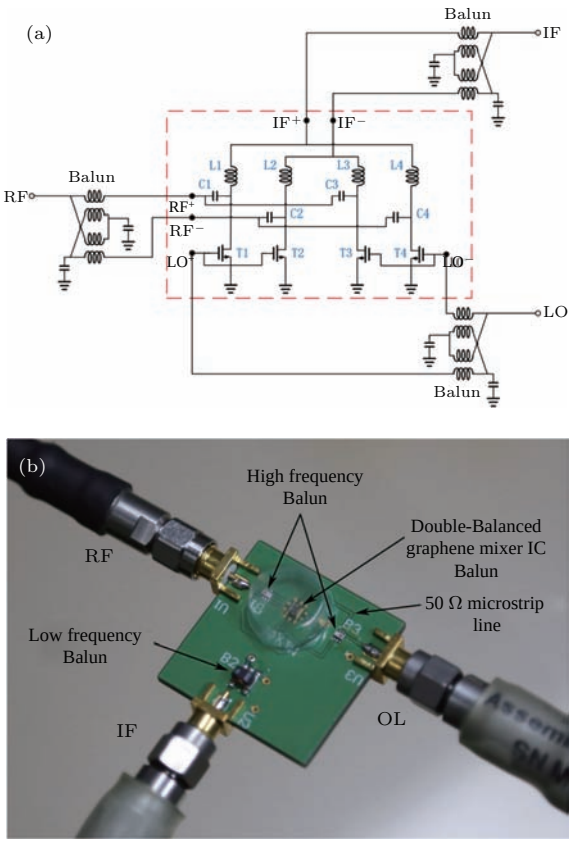


图7 石墨烯双平衡混频器[81] (a)结构示意图; (b)焊接在PCB版上的混频器实物图

Fig. 7. Double-balanced mixer diagram[81]: (a) Schematic of the double-balanced mixer; (b) fabricated double-balanced mixer on PCB.

5.3 射频放大器

射频放大器是射频电路中的一类重要单元. 由于石墨烯没有禁带, 无法实现输出的饱和特性, 限制了其在放大器方面的应用. 尽管如此, 如果使用双层石墨烯[82,83]等方式打开石墨烯材料的禁带, 改善衬底材料使载流子达到速度饱和[84−86], 还是可以在石墨烯晶体管的输出特性曲线中观察到饱和特性, 从而用于构建射频放大器.

2015年, 清华大学提出了石墨烯分布式放大器的结构[41]. 分布式放大器的增益为每节晶体管增益的叠加[87], 从而可以在一定程度上解决目前石墨烯场效应晶体管放大性能不足的缺点. 仿真结果表明, 四节石墨烯分布式放大器可以实现3.5 GHz的带宽以及最高4 dB的增益.

2016年, 河北半导体研究所的Feng等[88]使用SiC(0001)衬底上外延生长的双层石墨烯, 设计并制备出石墨烯放大器微波单片集成电路(monolithic microwave integrated circuit, MMIC). 此石墨烯放大器电路在14.3 GHz处实现了3.4 dB的小信号功率增益, 最小噪声系数为6.2 dB. 这是第一次实现石墨烯放大器MMIC, 为石墨烯在射频领域的应用打下了基础.

6 总结与展望

本文从石墨烯材料的制备、射频晶体管结构设计、工艺设计、射频电路设计与测试等多个方面, 介绍了国内外石墨烯晶体管在射频领域的成果与发展. 在石墨烯晶体管器件方面, 最高的$f_{\max}$已经提升至200 GHz. 通过进一步优化器件的结构与工艺, 如改善接触电阻、接入电阻影响等, 可以更进一步展示出石墨烯在射频领域的优势. 此外, 如果进一步减小栅电极长度, 制备出特征尺寸小于10 nm的晶体管, 可能同时解决石墨烯禁带为零的问题, 增强石墨烯晶体管在射频领域的应用潜力, 也为解决硅基材料10 nm下的短沟道效应问题提供了一种方案. 在射频电路应用方面, 石墨烯基的倍频器、混频器及放大器等射频电路的基本结构已经实现, 但是集成度、性能等仍与商业化的硅、III-IV族电路有一些差距, 这些差距主要来源于目前石墨烯晶体管射频性能的限制. 但是, 基于石墨烯晶体管独特的电学特性, 一些石墨烯射频电路与传统射频电路相比仍然具有结构简单、性能优异等优点.

随着石墨烯制备技术以及相关的集成工艺技术的快速发展, 石墨烯晶体管在射频领域应用的潜力和可行性将进一步增大.

首先在材料方面, 开发制备出低成本、大面积高质量的石墨烯材料的方法是将其应用在电路中的基础. 北京大学Liu等[89]在预处理过的单晶铜衬底上制备出尺寸为(5×50) cm^{2}的石墨烯单晶, 温度为4 K时迁移率达到23000 cm^2/(V·s), 这为石墨烯在半导体工业领域的应用提供了一种可行性. 但是在金属衬底上生长的石墨烯材料无法直接使用, 需要通过转移技术将其转移到合适的衬底上. 转移工艺现阶段仍存在未完全解决的问题: 一是会引入随机的沾污以及应力的分布, 从而影响石墨烯的性能; 二是如何将转移大面积石墨烯材料的工艺工业化, 实验室常用方法对转移面积、成本、效率等要求不高, 不适合工业化生产, 而大面积卷对卷工艺虽然可以进行量产, 但是仅限于柔性衬底的应用场景, 无法与硅基半导体工艺很好地兼容. 如何解决这些问题是未来值得研究的方向. 可替代的一个思路是设法将石墨烯直接在目标衬底上合成, 如在SiC, hBN等衬底上制备以及使用硅插层等技术, 避免转移工艺对石墨烯质量造成影响. 但是这些方法也有待进一步改进: SiC上外延成本较高, 并且不同SiC晶面上外延的石墨烯质量与CVD法生长石墨烯质量有一定差距, 如(0001)面上外延时石墨烯与衬底间存在缓冲层, 极大地影响了石墨烯电学特性, 而其他晶面上制备的石墨烯材料存在较多的晶格缺陷[90]; hBN衬底上直接生长的石墨烯晶筹较小[91], 目前还无法满足工业应用的需求; 硅插层石墨烯技术主要实现了插入Si原子层[92], 如何实现插入高质量SiO_2等介质层是实现石墨烯与硅基半导体融合需要努力的研究方向.

其次在工艺方面, 减小载流子散射的衬底材料选择、高质量介质层的生长、更小的接触电阻设计等都是可以提升石墨烯射频器件性能的重要因素. 以接触电阻为例, 常用的改善接触电阻的方式有改变接触使用的金属从而增加石墨烯态密度, 采用边缘接触以及对石墨烯表面进行等离子体处理等, 得到的最低接触电阻约为100 Ω·μm[93], 这与硅基晶体管的接触电阻相比还有一定差距. Park等[94]首先对石墨烯进行掺杂处理, 再配合精心设计的边缘接触, 得到了低至23 Ω·μm的接触电阻, 可以满足硅基晶体管接触电阻的要求. 此方法得到的场效应迁移率最高为4267 cm^2/(V·s), 仍有改进的空间,

并且制备过程需要使用电子束曝光形成边缘接触, 增加了工艺的复杂度及成本. 接下来的一个研究方向是进一步优化, 并且将这些改进接触电阻的设计应用在石墨烯射频器件的制造过程, 从而进一步改善其射频特性. 此外, 工艺上, 如何保证同一批器件以及不同批次器件性能的均一性也是增大石墨烯射频器件应用的可行性需要解决的问题.

电路设计方面, 除了以上提到的倍频器、混频器外, Cheng 等[95] 通过单层/双层石墨烯沟道结构得到有两个狄拉克点的"W"型转移特性曲线, 从而直接构造出三倍频器, 得到的频谱纯净度高于其他三倍频器; Han 等[48] 使用三级石墨烯晶体管实现了含有信号放大、滤波及下变频功能的射频接收电路模块. 这些电路模块功能的实现利用了石墨烯不同于硅基晶体管的特性, 简化了电路, 优化了性能. 如何利用石墨烯独特的电学特性, 如双极特性等, 设计出更多结构简单、性能优异的电路结构, 也是发挥石墨烯在射频领域优势的一个重要研究方向.

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] Geim A K, Novoselov K S 2009 *Nat. Mater.* **6** 183

[3] Schwierz F 2007 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487

[4] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko L A, Blake P, Novoselov K S, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K 2011 *Nano Lett.* **11** 2396

[5] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F, Sun Z, De S, McGovern I T, Holland B, Byrne M, Gun'ko Y, Boland J, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari A, Coleman J 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 563

[6] Schniepp H C, Li J L, Mcallister M J, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson D H, Prud'homme R, Car R, Saville D, Aksay I 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8535

[7] Segal M 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 612

[8] Forti S, Emtsev K V, Coletti C, Zakharov A A, Riedl C, Starke U 2008 *Phys. Rev. B* **78** 245403

[9] Forbeaux I, Themlin J M, Debever J M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 16396

[10] Yu C, Li J, Liu Q B, Cai S J, Feng Z H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 038102 (in Chinese) [蔚翠, 李佳, 刘庆彬, 蔡树军, 冯志红 2014 物理学报 **63** 038102]

[11] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Riner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S, Colombo L, Ruoff R 2009 *Science* **324** 1312

[12] Bae S, Kim H, Lee Y, Lee Y, Xu X, Park J, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H, Song Y, Kim Y, Kim K, Kim K, Ozyilmaz B, Ahn J, Hong B, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574

[13] Xiao K, Wu H, Lü H, Wu X, Qian H 2013 *Nanoscale* **5** 5524

[14] Novoselov K S, Fal V I, Colombo L, Gellert P, Schwab M, Kim K 2012 *Nature* **490** 192

[15] Wang H, Wang G, Bao P, Yang S, Zhu W, Xie X, Zhang W 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3627

[16] 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

[17] Gan L, Luo Z 2013 *ACS Nano* **7** 9480

[18] Wu T, Ding G, Shen H, Wang H, Sun L, Jiang D, Xie X, Jiang M 2013 *Adv. Functional Mater.* **23** 198

[19] Chen S, Ji H, Chou H, Li Q, Li H, Suk J W, Piner R, Liao L, Cai W, Rouff R 2013 *Adv. Mater.* **25** 2062

[20] Wu T, Zhang X, Yuan Q, Xue J, Lu G, Liu Z, Wang H, Wang H, Ding F, Yu Q, Xie X, Jiang M 2016 *Nat. Mater.* **15** 43

[21] Xu X, Zhang Z, Qiu L, Zhuang J, Zhang L, Wang H, Liao C, Song H, Qiao R, Gao P, Hu Z, Liao L, Liao Z, Yu D, Wang E, Ding F, Peng H, Liu K 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 930

[22] Yu C, Liu Q, Li J, Lu W, He Z, Cai S, Feng Z 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 183105

[23] Sun J, Gao T, Song X, Zhao Y, Lin Y, Wang H, Ma D, Chen Y, Xiang W, Wang J, Zhang Y, Liu Z 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6574

[24] Chen Y, Sun J, Gao J, Du F, Han Q, Nie Y, Chen Z, Bachmatiuk A, Priydarshi M, Ma D, Song X, Wu X, Xiong C, Rummeli M, Ding F, Zhang Y, Liu Z 2015 *Adv. Mater.* **27** 7839

[25] Cai T, Jia Z, Yan B, Yu D, Wu X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 013106

[26] Ding X, Ding G, Xie X, Huang F, Jiang M 2011 *Carbon* **49** 2522

[27] Tang S, Ding G, Xie X, Chen J, Wang C, Ding X, Huang F, Lu W, Jiang M 2012 *Carbon* **50** 329

[28] Zhang C, Zhao S, Jin C, Koh A L, Zhou Y, Xu W, Li Q, Xiong Q, Peng H, Liu Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 6519

[29] Gao T, Song X, Du H, Nie Y, Chen Y, Ji Q, Sun J, Yang Y, Zhang Y, Liu Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 6835

[30] Han Y, Zhang L, Zhang X, Ruan K, Cui L, Wang Y, Liao L, Wang Z, Jie J 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 201

[31] Zhang Z, Du J, Zhang D, Sun H, Yin L, Ma L, Chen J, Ma D, Chen H, Ren W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14560

[32] Yun W, Zou X, Sun M, Cao Z, Wang X, Shuai H, Zhou J, Ynag Y, Yu X, Kong Y, Yu G, Liao L, Chen T 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 25645

[33] Lu N D, Wang L F, Li L, Liu M 2017 *Chin. Phys. B* **26** 036804

[34] Zheng J, Lu W, Ruge Q, Liu Q, Hong L, Yu D, Mei W, Shi J, Gao Z, Lu J 2013 *Sci. Rep.* **3** 1314

[35] Meric I, Han M Y, Young A F, Ozyilmaz B, Kim P, Shepard K L 2008 *Nat. Nanotech.* **3** 653

[36] Wang H, Hus A, Kong J, Antoniadis D A, Palacios T 2011 *IEEE Trans. Electron Dev.* **58** 1523

[37] Frégonese S, Magallo M, Maneux C, Happy H, Zimmer T 2013 *IEEE Trans. Nanotech.* **12** 539

[38] Zhu W N, Linghu C, Zhang J, Zhang L, Yu Z 2012 *SISPAD* Denver, CO, USA September 5–7, 2012 pp79–82

[39] Scott B W, Leburton J P 2011 *IEEE Trans. Nanotech.* **10** 1113

[40] Zhu R, Zhang Y, Luo J, Chang S, Wang H, Huang Q, He J 2015 *Key Eng. Mater.* **645–646** 139

[41] Lü H, Lu Q, Huang Y, Ma T, Zhang J, Wu X, Yu Z, Ren W, Cheng H, Wu H, Qian H 2015 *Sci. Rep.* **5** 17649

[42] Han S J, Oida S, Jenkins K A, Lu D, Zhu Y 2013 *IEEE Electron Dev. Lett.* **34** 1340

[43] Han S J, Jenkins K A, Valdes G A, Franklin A D, Bol A A, Haensch W 2011 *Nano Lett.* **11** 3690

[44] Peng S, Jin Z, Zhang D, Shi J, Wang X, Wang S, Li M, Liu X, Yu G 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 033503

[45] Feng Z H, Yu C, Li J, Liu Q B, He Z Z, Song X B, Wang J, Cai S 2014 *Carbon* **75** 249

[46] Wu Y, Ma Z F, Du L, Zhang P, He L 2015 *Mater. Sci. Forum* **815** 36

[47] Han S J, Valdes-Garcia A, Bol A A, Franklin A D 2011 *IEEE Electron Dev. Meeting* **326** pp.2.2.1–2.2.4

[48] Han S J, Garcia A V, Oida S, Jenkins K A, Haensch W 2014 *Nat. Commun.* **5** 3086

[49] Lü H, Wu H, Liu J, Huang C, Li J, Yu J, Niu J, Xu Q, Yu Z, Qian H 2014 *Nanoscale* **6** 5826

[50] Lyu H, Qi L, Liu J, Wu X, Zhang J, Li J, Niu J, Yu Z, Wu H, Qian H 2016 *Sci. Rep.* **6** 35717

[51] Liu Q B, Yu C, Li J, Song X B, He Z Z, Lu W L, Gu G D, Wang Y G, Feng Z H 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 078104

[52] Wei Z J, Fu Y Y, Liu J B, Wang Z D, Jia Y H, Guo J, Ren L M, Chen Y F, Zhang H, Huang R, Zhang X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 117201

[53] Yu C, He Z Z, Li J, Song X B, Liu Q B, Cai S J, Feng Z 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 013102

[54] He Z Z, Yang K W, Yu C, Liu Q B, Wang J J, Song X B, Han T T, Feng Z H, Cai S J 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 086801

[55] Wu Y, Jenkins K A, Valdesgarcia A, Farmer D B, Zhu Y, Bol A A, Dimitrakopoulos C, Zhu W, Xia F, Avouris P, Lin Y 2012 *Nano Lett.* **12** 3062

[56] Islam M R, Haque M A, Fahim-Al-Fattah M, Alam M N K, Islam M R 2016 *International Conference on Informatics, Electronics and Vision* Dhaka, Bangladesh, May 13–14, 2016 pp21–25

[57] Allain A, Kang J, Banerjee K, Kis A 2015 *Nat. Mater.* **14** 1195

[58] Smith J T, Franklin A D, Farmer D B, Dimitrakopoulos C D 2013 *ACS Nano* **7** 3661

[59] Wang L, Meric I, Huang P Y, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L, Muller D, Guo J, Kim P, Hone J, Shepard K, Dean C 2013 *Science* **342** 614

[60] Song S M, Kim T Y, Jae Sul O, Cheol Shin W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 183506

[61] Kwon T, An H, Seo Y S, Jung J 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 638

[62] Gahng S, Chang H R, Yu J C, Kim J A, Kim T, Yoo W J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 223110

[63] Robinson J A, Labella M, Zhu M, Hollander M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 053103

[64] Wei S L, Chang T N, Thong J T L 2014 *Nano Lett.* **14** 3840

[65] Li W, Liang Y, Yu D, Peng L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 183110

[66] Li W, Hacker C A, Cheng G, Liang Y 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 487

[67] Liang Y, Liang X, Zhang Z, Li W, Huo X, Peng L 2015 *Nanoscale* **7** 10954

[68] Cheng R, Bai J, Liao L, Zhou H, Chen Y, Liu L, Lin Y, Jiang S, Huang Y, Duan X 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 11588

[69] Liao L, Lin Y C, Bao M, Cheng R, Bai J, Liu Y, Qu Y, Wang K, Huang Y, Duan X 2010 *Nature* **467** 305

[70] Lin Y M, Jenkins K A, Valdesgarcia A, Small J P, Farmer D B, Avouris P 2009 *Nano Lett.* **9** 422

[71] Meric I, Baklitskaya N, Kim P, Shepard K L 2008 *IEEE Int. Electron Dev. Meeting* San Francisco, CA, USA, December 15–17, 2008 pp1–4

[72] Meric I, Dean C R, Han S J, Wang L 2011 *Electron Devices Meeting* Washington, DC, USA, December 5–7, 2011 pp2.1.1–2.1.4

[73] Dimitrakopoulos C, Lin Y M, Grill A, Farmer D B 2010 *J. Vacuum Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct.* **28** 985

[74] Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, Chiu H Y, Grill A, Avouris P 2010 *Science* **327** 662

[75] Guo Z, Dong R, Chakraborty P S, Lourenco N, Palmer J, Hu Y, Ruan M, Hankinson J, Kunc J, Cressler J, Berger C, Heer W 2013 *Nano Lett.* **13** 942

[76] Badmaev A, Che Y, Li Z, Wang C, Zhou C 2012 *ACS Nano* **6** 3371

[77] Han S J, Garcia A V, Oida S, Jenkins K A 2013 *IEEE Int. Electron Dev. Meeting* Washington, DC, USA, December 9-11, 2013 pp19.9.1–19.9.3

[78] Wu Y, Lin Y, Bol A A, Jenkins K A, Xia F, Farmer D B, Zhu Y, Avouris P 2011 *Nature* **472** 74

[79] Wang H, Nezich D, Kong J, Palacios T 2009 *IEEE Electron Dev. Lett.* **30** 547

[80] Wang H, Hsu A, Wu J, Kong J, Palacios T 2010 *IEEE Electron Dev. Lett.* **31** 906

[81] Lyu H, Wu H, Liu J, Lu Q, Zhang J, Wu X, Li J, Ma T, Niu J, Ren W, Cheng H, Yu Z, Qian H 2015 *Nano Lett.* **15** 6677

[82] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951

[83] Oostinga J B, Heersche H B, Liu X, Morpurgo A F, Vandersypen L M 2008 *Nat. Mater.* **7** 151

[84] Meric I, Han M Y, Young A F, Ozyilmaz B, Kim P, Shepard K 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 654

[85] Meric I, Dean C R, Young A F, Baklitskaya N, Tremblay N, Nuckolls C, Kim P, Shepard K 2011 *Nano Lett.* **11** 1093

[86] Dorgan V E, Bae M H, Pop E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 082112

[87] Pozar D M 1990 *Microwave Engineering* (MA: Addison-Wesley)

[88] Yu C, He Z Z, Liu Q B, Song X B, Xu P, Han T T, Li J, Feng Z, Cai S 2016 *IEEE Electron Dev. Lett.* **37** 684

[89] Xu X, Zhang Z, Dong J, Yi D, Niu J, Wu M, Lin L, Yin R, Li M, Zhou J, Wang S, Sun J, Duan X, Gao P, Jiang Y, Wu X, Peng H, Ruoff R, Liu Z, Yu D, Wang E, Ding F, Liu K 2017 *Sci. Bull.* **62** 1074

[90] Yu W C, Chen X F, Hu X B, Xu X G 2016 *J. Synthetic Crystals* **45** 1 (in Chinese) [郁万成, 陈秀芳, 胡小波, 徐现刚 2016 人工晶体学报 **45** 1]

[91] Chen X, Wu B, Liu Y 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 2057

[92] Li G, Zhou H, Pan L, Zhang Y, Huang L, Xu W, Du S, Ouyang M, Ferrari A, Gao H J 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 7099

[93] Leong W S, Gong H, Thong J T 2014 *ACS Nano* **8** 994

[94] Park H Y, Jung W S, Kang D H, Jeon J, Yoo G, Park Y, Lee J, Jang Y H, Lee J, Park S, Yu H, Shin B, Lee S, Park J 2016 *Adv. Mater.* **28** 864

[95] Cheng C, Huang B, Liu J, Zhang Z 2016 *IEEE Electron Dev. Lett.* **37** 1

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

Research progress of graphene radio frequency devices*

Lu Qi[1)] Lyu Hong-Ming[2)] Wu Xiao-Ming[1)] Wu Hua-Qiang[1)3)] Qian He[1)3)†]

1) (*Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Rice University, Houston, TX 77005, USA*)

3) (*Tsinghua National Laboratory for Information Science and Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 4 July 2017; revised manuscript received 4 August 2017)

Abstract

Graphene, the first realized two-dimensional material, has received much attention in electronic applications in recent years. With ultra-high carrier mobility and one atom thick structure, graphene becomes a promising semiconductor candidate for solving the problem of short channel effect in nanoscale metal-oxide-semiconductor field-effect transistor (MOSFET), and exploring its applications in radio frequency devices. How to develop the advantages of graphene transistor in radio frequency is an attractive research area. The first step is to obtain high quality graphene material. In this article we summarize the graphene growth methods commonly used in electronic field, including chemical vapor deposition on metal substrates and epitaxial method on wide bandgap semiconductor and insulator substrates. Another key factor to improve graphene transistor performance is to carefully design the device structure and process flow. Multi-finger gate and T-shaped gate are widely used in MOSFET. These two structures can significantly reduce gate resistance, and result in a better radio frequency performance. "Inverted process" is introduced for graphene FET fabrication, which is compatible with silicon-based back-end-of-line technology. It can reduce the damages to graphene during fabrication. Another improved self-aligned gate deposition process can lead to a good gate coupling and less parasitic parameters. These newly developed process play a prominent part in increasing the cut-off frequency and maximum oscillation frequency of graphene radio frequency devices. In addition, single crystal graphene is helpful in eliminating carriers scattering and improving the radio frequency properties of graphene transistor. So far, the highest cut-off frequency of graphene transistor reaches over 300 GHz by a few groups, but the maximum oscillation frequency remains low. Record-high maximum oscillation frequency is 200 GHz when gate length is 60 nm. Further improvement of maximum oscillation frequency needs to be tried out. Several graphene radio frequency circuits are also discussed in the paper. Some of the circuits have similar structures to silicon-based circuits, and others are designed based on the unique property of graphene transistor, like ambipolar transport properties. The new concept circuits have simpler structures than conventional circuits. With the rapid development of graphene growth and related integrating technology, the potential to use graphene in radio frequency field will be further increased.

Keywords: graphene, field effect transistors, radiofrequency, cut-off frequency

PACS: 85.30.Tv, 73.50.–h, 73.22.–f, 73.40.Cg **DOI:** 10.7498/aps.66.218502

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CBA01604), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61377106, 61474072), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 4162031).

† Corresponding author. E-mail: qianh@mail.tsinghua.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

介电层表面直接生长石墨烯的研究进展

杨慧慧　高峰　戴明金　胡平安

Research progress of direct synthesis of graphene on dielectric layer

Yang Hui-Hui　Gao Feng　Dai Ming-Jin　Hu Ping-An

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 216804 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.216804
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216804
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

单层单晶石墨烯与柔性基底界面性能的实验研究
Experimental study on interfacial mechanical behavior of single-layer monocrystalline graphene on a stretchable substrate
物理学报.2017, 66(16): 166801　http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.166801

悬浮二维晶体材料反射光谱和光致发光光谱的周期性振荡现象
Periodic oscillation in the reflection and photoluminescence spectra of suspended two-dimensional crystal flakes
物理学报.2016, 65(13): 136801　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.136801

金属纳米薄膜在石墨基底表面的动力学演化
Dynamical evolution study of metal nanofilms on graphite substrates
物理学报.2016, 65(3): 036804　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036804

石墨烯等离激元的光学性质及其应用前景
Optical properties of graphene plasmons and their potential applications
物理学报.2015, 64(10): 106801　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.106801

硅晶体表面石墨烯褶皱形貌的分子动力学模拟研究
Molecular dynamics study of ripples in graphene monolayer on silicon surface
物理学报.2015, 64(1): 016804　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016804

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

介电层表面直接生长石墨烯的研究进展*

杨慧慧[1)2)] 高峰[1)2)] 戴明金[1)2)] 胡平安[1)2)†]

1) (哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

2) (哈尔滨工业大学, 微系统与微结构制造教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

(2017 年 8 月 5 日收到; 2017 年 9 月 26 日收到修改稿)

作为21世纪备受瞩目的材料, 石墨烯兼具优异的电、热、光与力学性质, 具有十分广阔的研究价值与应用价值. 目前主要通过在金属基底上生长获得石墨烯, 并将其转移至目标介电层基底上以构筑电子器件. 转移过程不可避免地引入了褶皱、裂纹、破损以及聚合物/金属残留, 严重损害了石墨烯的性能. 因而直接在介电基底上制备高质量的石墨烯薄膜具有重要意义. 本文总结了近年来在介电衬底上直接生长石墨烯的研究进展: 阐述了金属辅助法、等离子体增强法以及热力学或动力学调控法等多种生长手段; 介绍了多种介电/绝缘基底包括 SiO_2/Si, Al_2O_3, $SrTiO_3$, h-BN, SiC, Si_3N_4 以及玻璃表面生长石墨烯的特点与性能, 分析了其可能的生长机理. 根据拉曼谱图、薄层电阻、透光率、载流子迁移率等评估指标, 将多种方法得到的石墨烯质量进行了总结与比较, 并提出了直接在介电衬底上生成石墨烯的研究难点与趋势.

关键词: 石墨烯, 介电层, 化学气相沉积, 无转移

PACS: 68.65.Pq, 81.15.Gh, 77.55.–g **DOI:** 10.7498/aps.66.216804

1 引 言

石墨烯是一种由碳原子构成的二维层状纳米材料. 其中碳原子以 sp^2 轨道杂化方式成键, 组成六边形基本结构单元, 并按照蜂窝状在二维空间内排列. 晶格常数C—C键长1.42 Å, 单层石墨烯厚度3.35 Å. 自2004年Geim等[1]通过机械剥离的方法得到单层石墨烯以来, 关于石墨烯的研究层出不穷, 这主要是由于其突出的物理、化学性质与巨大的应用价值. 单层石墨烯为一种零带隙的半金属性材料, 其色散关系曲线为线性锥形, 导带与价带在布里渊区顶点处相交. 石墨烯的载流子有效质量接近于零, 其在电场下的迁移率可达到 10^5 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$, 远远高于传统硅基材料的载流子迁移率. 随着研究的不断深入, 科学家们在石墨烯体系中发现了诸多奇异的物理现象, 如: 低温下反常量子霍尔效应[2], 室温下的量子霍尔效应[3]、亚微米的弹道输运距离[4]、Klein隧穿[5]等, 极大地推动了凝聚态量子物理的研究进展. 与此同时, 石墨烯兼具超高的比表面积、优异的导热性、超高的力学性质与可见透光性, 因而在柔性场效应晶体管以及光电器件、生化传感与催化、超级电容器、能源存储等领域均具有广阔的应用前景.

为了满足科学研究与工业应用的需求, 制备大面积、高质量的石墨烯具有十分重要的意义. 人们发展出了多种制备石墨烯的方法, 如微机械剥离法、化学剥离法、化学氧化还原法、化学气相沉积(CVD)法等. 其中, CVD法由于具有生长石墨烯可控性高、结晶质量好、均匀、薄膜尺寸大等优势而成为制备石墨烯最为普遍的方法之一. 这种方法大多以过渡金属为生长基底, 借助于其较高的化学催化

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB632900) 和国家自然科学基金 (批准号: 61390502, 21373068) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hupa@hit.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

活性, 促进碳源裂解为CH_x碎片小分子和C原子, 并在金属表面吸附、扩散、成核、生长形成石墨烯. 通过调控生长过程的参数, 可以实现大面积、层数可控、高质量且结构均一连续的石墨烯薄膜. 经过不断的工艺优化, 可以实现超大面积的石墨烯单晶的生长(>1 cm)[6,7]. 然而在实际应用的过程中, 在金属表面形成的石墨烯一般需要通过有机聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA)辅助法将其转移至介电层上, 才可以进行下一步的微电子元器件组装. 而在转移过程中, 1) PMMA无法完全去除, 少量聚合物会残留在石墨烯表面, 对石墨烯形成掺杂或形成载流子陷阱[8−10]; 2) 在刻蚀过程中易引入金属杂质, 同样会对石墨烯的结构与性质产生不利影响[11]; 3) 湿法转移过程中会给石墨烯引入额外的H_2O与O_2, 从而产生掺杂效应[12]; 4) 转移后石墨烯表面存在许多褶皱、裂纹以及破损, 破坏了薄膜的连续性[13]. 总之, 聚合物辅助转移过程对石墨烯的质量造成了不可避免的损伤, 严重降低了其电学性能, 同时复杂的转移过程也为石墨烯器件的制备增加了成本.

为解决这一问题, 研究者将目光投向在介电衬底表面直接生长石墨烯. 一般来说, 在缺乏金属催化的情况下, 石墨烯需要在较高的温度下才可以形成. 介电层表面能量较低, 对碳源小分子的裂解以及石墨烯的形成所产生的催化作用十分微弱[14], 因而在介电衬底上直接生长石墨烯是一个研究难点. 面对这一挑战, 研究者改进了石墨烯的生长手段, 并尝试在多种介电衬底(Al_2O_3, h-BN, Si_3N_4, 玻璃等)上生长石墨烯, 目前已经取得了显著成果. 对这一研究方向已有较为深入的综述[14,15], 但仍需要更加系统的分析与整理. 本文综述了近年来在介电基底上直接生长石墨烯的研究进展, 总结了在介电层上直接合成石墨烯的不同生长方法, 并对所生长石墨烯的质量进行了评估与比较.

2 生长方法

为实现石墨烯在介电基底表面的直接生长, 人们探索并发展出多种生长方法与策略, 同时系统地探究了石墨烯的生长过程, 并对所生长的石墨烯的质量进行了分析. 其生长方法可以大致分为金属辅助法、等离子体增强法以及热力学或动力学调控法, 下文中将对此进行具体的阐述.

2.1 金属辅助法

为了实现在介电层表面直接生长石墨烯, 在研究初期, 人们首先充分研究了过渡金属表面生长石墨烯的机理. 该过程主要可分为两种生长机理: 表面催化机理与溶解扩散机理. 高温下前驱体首先裂解为小分子及原子, 以Cu等在生长温度区间内对于碳的溶解度可忽略不计的金属为生长基底时, 碳原子首先吸附在金属表面并聚集成核形成石墨烯岛, 在其表面迁移的C原子或团簇在成核点处与边缘原子连接并不断扩展生成石墨烯, 即表面催化机理. 另一类生长机理以Ni, Co等具有高溶碳性的金属基底为代表. C原子溶解进入金属表面内部, 并在降温过程中从体相中偏析——沉淀, 在表面成核生长. 这类金属表面形成的石墨烯多为双层甚至多层[16].

根据石墨烯的生长机理, 研究者创新性地采用金属辅助催化生长工艺以直接生长石墨烯. 其中一种思路便是利用金属的高催化活性, 将厚度为几百纳米的金属薄膜沉积到生长基底上构成夹层结构, 催化石墨烯在金属薄膜表面或者金属与介电层之间的界面处形成(如图1 (a)所示). 该金属薄膜可以在生长后通过化学方法去除, 通过控制参数也可以实现在生长过程中将金属薄膜直接蒸发[17−24]. 从这种方法延伸出来, 可以利用气态的金属原子作为催化剂, 从而实现在介电层上直接生长石墨烯[25−29]. 另一种思路便是利用碳在Ni等金属中具有较高的溶解度以及在其内部较大的扩散、迁移的能力, 制作碳源/金属薄膜/介电基底三明治结构, 通过加热退火的方式加速碳原子的渗透与石墨烯的形成, 令其在介电衬底与金属的界面处形成石墨烯[30−34].

2.1.1 金属薄膜辅助催化生长

Levendorf等[17]率先利用金属薄膜取代传统的金属箔片作为催化剂, 在二氧化硅表面沉积一层金属薄膜(5 nm Ni/500 nm Cu), 以甲烷为前驱体, 在Cu薄膜表面生长获得单层石墨烯, 如图1 (b)所示. 采用这种方法, 他们制备了尺寸大于1 cm的单层石墨烯薄膜, 并成功地在介电层上直接制备了石墨烯晶体管阵列, 该石墨烯的迁移率达到了700 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$. Ismach等[18]采用类似的方法, 利用金属的去湿润以及蒸发过程, 在生长石墨烯的同时, 铜薄膜不断地蒸发并减少, 最终在介电层直

接得到石墨烯薄膜(如图1(c)所示), 而避免了后续的化学刻蚀过程. 但这种方法制备的石墨烯表面铜残留较明显, 且缺陷、褶皱较多, 薄膜的连续性也有待提高.

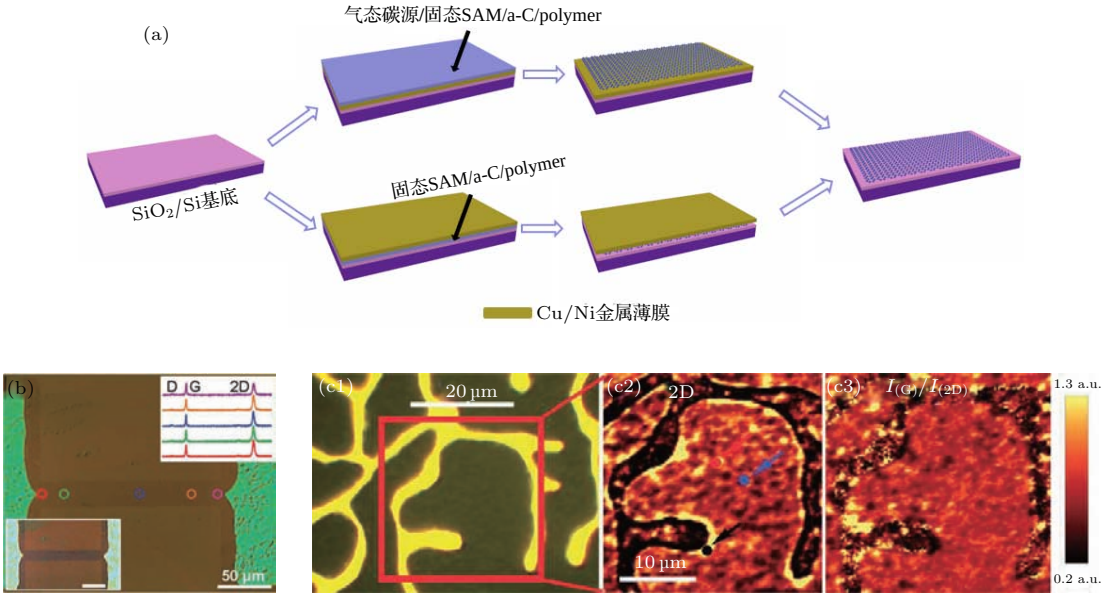


图1 (a) 金属薄膜辅助生长石墨烯的过程示意图; (b) 石墨烯器件的光学图, 插图为石墨烯沟道不同位置处的拉曼谱图[17]; (c1) 利用金属薄膜催化石墨烯生长2 h并原位蒸发的样品的光学图片; (c2), (c3) 依次为石墨烯拉曼 $I_{(2D)}$, $I_{(G)}/I_{(2D)}$ 的面扫图[18]

Fig. 1. (a) Schematic of the fabrication process by metal assisted growth of graphene on dielectric layers; (b) optical microscope image of the graphene device, and inset is the Raman spectra of the graphene at different places alone the channel[17]; (c1) optical microscope image of the sample after 2 h simultaneous growth of graphene and evaporation of Cu; Raman mapping of (c2) $I_{(2D)}$, (c3) $I_{(G)}/I_{(2D)}$[18].

当生长石墨烯的前驱物为固态的自组装材料(SAM)、无定形碳(a-C)、聚合物等时, 金属薄膜辅助生长法同样适用, 并且固态前驱物的分子种类、浓度等因素对石墨烯产物的质量均有影响. Shin等[19]分别采用三种自组装SAM单层碳材料(分别为辛基、十八烷基、苯基有机硅烷)为生长原料, 将其处于SiO_2基底与金属Ni薄膜中间并制备了大面积的石墨烯. 研究发现, 所生长石墨烯的层数与SAM分子中的碳原子个数直接相关. 以脂肪族SAM为前驱物时, 生长的石墨烯薄膜表面存在许多空洞以及岛状结构; 以芳香族SAM为前驱物时, 生长的石墨烯表面形貌则更加均匀. 前驱物的构型对所形成石墨烯的质量影响较大, Zhuo等[23]的报道也得出了类似的结论. 采用相似的结构, Yan等[20]尝试了包括SAM在内的多种固态碳源作为前驱物生长石墨烯, 如苯丙基聚甲基硅氧烷、PMMA、聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物聚合物, 石墨烯的层数主要通过改变前驱体的浓度进行控制. 在优化的生长条件下, 可以在多种基底上实现双层石墨烯的生长. 但是这种方法仍然需要后续的化学刻蚀过程以除掉上层覆盖的Ni. 为改进这一过程, Xiong等[22]利用直流磁控溅射技术, 分别在多种介电层上依次沉积5 nm厚的a-C薄膜和65 nm的金属Ni薄膜. 在1100 °C的条件下快速退火, 表面的Ni完全蒸发, 介电层上形成了高质量的石墨烯. 如图2所示, 石墨烯的拉曼光谱显示石墨烯具有较高的质量, D峰较低. 对于400—800 nm可见光, 其透光率高于94%. 经过分析发现, Ni的快速蒸发与a-C的存在有着直接的关系. 在退火过程中, 形成了亚稳相Ni_3C, 其不断分解与蒸发. 因而该过程中石墨烯可能是从Ni_3C相中析出并形成的. 同时X射线光电子能谱(XPS)测试发现少量的Ni渗透进入石墨烯内部形成了掺杂. 这种方法制备的石墨烯层数可控, 可生长4 in (1 in = 2.54 cm)的大面积薄膜. 其薄层方阻低至50 $\Omega\cdot sq^{-1}$, 如此低的方阻值可能是由于石墨烯中存在一定程度的Ni原子的掺杂所造成的.

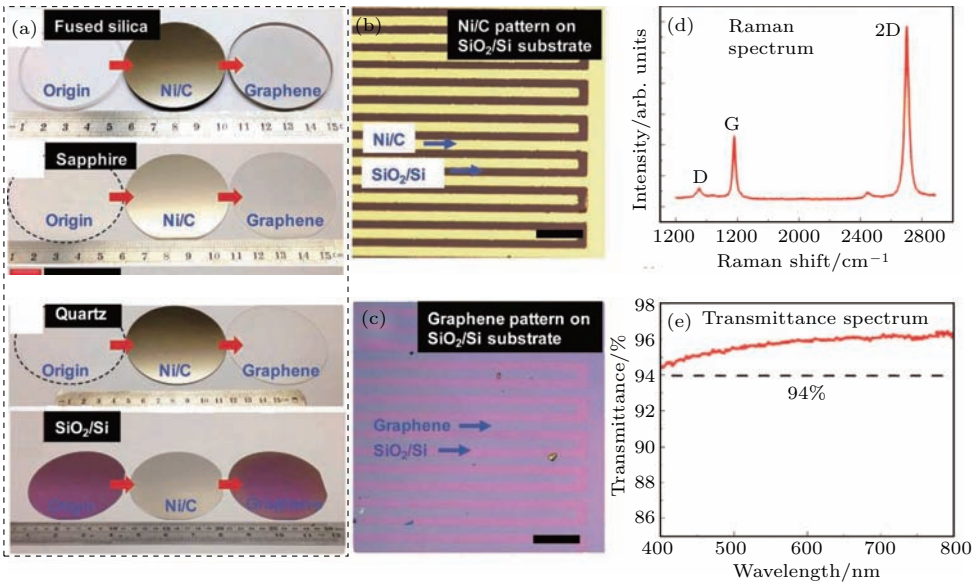


图 2 (a) 在熔融石英、蓝宝石、石英以及二氧化硅/硅片上表面生长晶圆级石墨烯的光学图片; (b), (c) Ni/C 图案以及相应的石墨烯图案; (d), (e) 石墨烯薄膜的拉曼谱图与可见透射光谱图 [22]

Fig. 2. (a) Optical images of the original substrates, Ni/C, and the grown graphene on fused silica, sapphire, quartz and SiO_2/Si; optical microscope images of (b) the Ni/C pattern and (c) graphene pattern on SiO_2/Si; (d) Raman spectrum and (e) transmittance spectrum of the graphene film [22].

利用金属薄膜辅助催化生长石墨烯时, 可以在介电层表面直接获得大面积连续的石墨烯薄膜, 实现了直接生长的目的. 但金属的掺杂与残留无法完全避免, 石墨烯的结晶质量与电学性能仍有待进一步提高.

2.1.2 气态金属原子辅助催化生长

在以沉积的金属薄膜作为石墨烯生长的催化剂时, 表面的金属残留仍然十分明显, 并直接影响到生成石墨烯的晶体质量. 受到气态二茂铁催化生长碳纳米管的启发, Teng 等 [25] 利用气态 Cu 以及 H 原子催化前驱物的分解与石墨烯的形成. 在常压条件下, 1000 °C 时铜的平衡蒸气压为 3×10^{-7} bar (1 bar = 10^5 Pa), 此时体系中存在许多气态 Cu 原子与 H 原子. 如图 3 (a) 所示, 这些气态催化剂在与甲烷分子碰撞的过程中令甲烷分子裂解为碳原子或自由基, 随着载气输送至下游的 SiO_2/Si 基底上, 并形成连续的石墨烯薄膜. 另一种可能的生长机理是气态中的 Cu 原子沉积在二氧化硅表面形成 Cu 纳米粒子, 催化石墨烯在二氧化硅表面形成, 并随着反应的进行, Cu 纳米粒子二次蒸发, 从而实现了在介电层基底上直接生长石墨烯. 该石墨烯电子的迁移率在 100—600 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$ 范围内.

然而从该报道中的拉曼谱图中可以看到, 石墨烯 D 峰强度显著, I_{2D}/I_G 分布不均一, 说明生成的石墨烯晶体缺陷较大, 晶粒尺寸较小, 并且薄膜均匀性较差, 层数难以控制. 这可能是由于在二氧化硅表面石墨烯的成核过程随机发生, 并且 C 原子在其表面的迁移能力较差造成的. 另外一种可能则是由于体系中气态 Cu 原子不充足而导致甲烷分解不完全引起的. Choi 小组 [26] 对这一结构进行了优化, 采用图 3 (b) 中的生长方法, 将铜箔置于介电层正上方, 但不与介电层基底直接接触. 提高了介电层上方 Cu 蒸气的密度, 并通过优化气态 Cu/CH_4 的比例, 得到了缺陷少、均匀性好的单层石墨烯 (> 95%), 与在 Cu 箔表面生长的石墨烯质量相当. XPS 测试分析显示反应过程中无铜硅化合物以及碳硅化合物的存在, 并且反应后二氧化硅表面不存在任何形式的 Cu 元素残留. 该石墨烯构筑的场效应晶体管 (FET) 空穴以及电子的迁移率分别为 800 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$ 和 700 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$. 利用相同的方法, Liu 小组 [29] 在石英基底上生长可以得到大面积均匀的石墨烯薄膜, 制备的石墨烯具有较高的质量, 透过率为 82% 时, 薄层电阻达到 370—510 $\Omega\cdot sq^{-1}$, 并且可以直接应用于触摸控制板器件中, 无需任何中间转移过程.

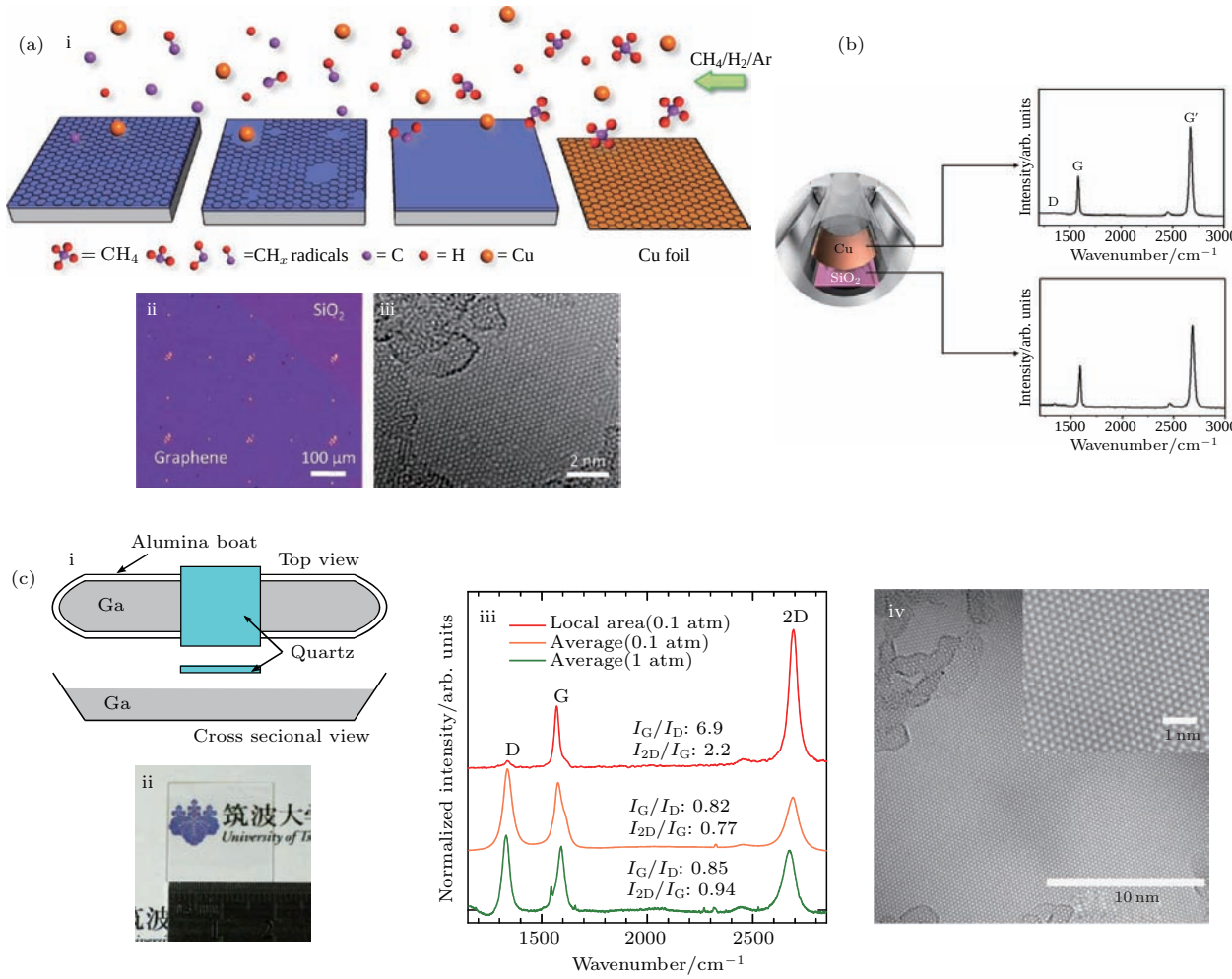


图 3 (a-i) 为气态 Cu 原子催化生长石墨烯的示意图, (a-ii) 为在二氧化硅表面生长石墨烯薄膜的光学图片, (a-iii) 为采用种子法生长的石墨烯薄膜的透射电子显微镜 (TEM) 图[25]; (b) 将 Cu 片置于生长基底上方催化生长石墨烯的示意图, 以及生长在 Cu 表面以及介电衬底表面的石墨烯的拉曼谱图[26]; (c-i) 为气态 Ga 原子催化生长石墨烯的生长示意图, (c-ii) 为所生长石墨烯的光学图, (c-iii) 为石英表面石墨烯薄膜的拉曼谱图, (c-iv) 为石墨烯薄膜的高分辨透射 TEM (HRTEM) 图像[28]

Fig. 3. (a-i) Illustration of gas phase catalysis of the growth of graphene on SiO_2/Si, (a-ii) transferred graphene onto SiO_2/Si, (a-iii) TEM image of the prepared graphene[25]; (b) setup of the growth procedure and the Raman spectra of the graphene films on Cu foil and on SiO_2[26]; (c-i) setup of the graphene growth procedure by Ga vapor catalysis, (c-ii) photograph of the graphene film on quartz, (c-iii) Raman spectra of the as-grown graphene films, (c-iv) HRTEM image of the graphene[28].

研究表明, 利用这种方法制备的石墨烯的质量和面积与体系中气态金属原子的密度有着直接的联系. 尽管相较于铜, 金属镍的熔点较高, 1000 °C 时平衡蒸气压较小. 但 Yen 等[27] 利用气态 Ni 原子辅助催化, 在 950—1100 °C 范围内成功实现了石墨烯的生长. 通过调控生长温度可以控制所生长石墨烯的层数. 实验证明在 Ga, In 等金属对石墨烯的生长具有良好的催化效果[35], 在这些液态金属的表面也可以实现石墨烯的生长[36]. 这类金属熔点相对较低, 将其作为气态催化剂, 可以提高体系中漂浮的金属蒸气的含量, 加强对石墨烯的催化效果. 如金属 Ga 的熔点极低, 1000 °C 时平衡蒸气压比 Cu 高出一个数量级, 同时高温下对于 C 原子的溶解性较低. Murakami 等[28] 采用图 3 (c) 中的生长方法, 将石英片置于装有 Ga 单质的瓷舟内, 以气态 Ga 原子为催化剂, 在二氧化硅上实现了 2 mm×2 mm 石墨烯薄膜的生长. 暗场 TEM 图片揭示了石墨烯薄膜大部分由单层构成, 晶粒尺寸大小在 50—200 nm 范围内. 该方法生长得到的石墨烯薄膜局部为单层结构, D 峰十分微弱, 2D 峰强度突出. 但大部分位置为多层结构, $I_{(D)}/I_{(G)}$ 与 $I_{(G)}/I_{(2D)}$ 值较大. 证明该石墨烯内部晶粒尺寸较小, 晶界处缺陷较多, 散射现象比较严重. 这也解释了其迁移率偏低 ($< 10\ cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$) 的原因.

金属蒸气既可以发挥催化石墨烯生长的作用, 又不会在介电衬底表面引入过多的金属残留. 相较于其他气态金属, 气态Cu具有较为合适的蒸气压与催化活性. 在优化的实验条件下生长得到的石墨烯薄膜与在铜箔表面生长的石墨烯薄膜质量相当. 这种方法有望成为工业制备石墨烯的工艺之一.

2.1.3 固态扩散-析出反应

以上在介电层上生长石墨烯的手段主要是利用过渡金属的催化性, 而对于Ni等溶碳性较强的金属而言, 可以利用C原子在金属内部溶解、扩散、析出的原理, 制作介电层基底/金属/碳源的夹层结构, 在加热退火的过程中, 前驱物在金属表面分解并溶解至金属体相内部, 通过晶界处或晶粒内部逐渐扩散, 并源源不断地输送至金属与介电层之间, 在界面处成核、生长, 形成连续的石墨烯薄膜.

Kong小组[30]以及Tour小组[31]采用相近的方法, 在介电层基底上沉积一定厚度的Ni薄膜, 以固态或气态碳源为前驱物, 在1000 °C左右的高温下, 前驱物裂解为C原子并充分溶解在Ni薄膜层内, 在内部扩散迁移. 降温过程中C原子不仅在金属Ni-气态界面析出, 同时也在金属Ni-介电层基底界面析出成核并生长石墨烯. 利用这种迁移析出的方法得到的石墨烯薄膜连续性良好, 但均匀性一般. 该薄膜中多为单层以及双层结构, 同时也存在多层石墨烯. Kwon小组[34]发现在低于260 °C甚至在室温条件下可以通过C在Ni中的扩散迁移, 在Ni/SiO_2界面处形成石墨烯. 文中提出, C原子在金属Ni内部的扩散分为两种, 一种为晶界扩散, 另一种为晶体内扩散. 在较低的温度 (≤ 260 °C) 下, C在晶界处的扩散迁移速率要远远大于在晶粒内部的迁移速率. 如图4 (a) 所示, C原子首先通过晶粒边界处迁移到达金属与基地的界面处, 成核生长并形成多层的石墨烯桥, C原子持续不断地扩散到金属与基底界面处, 沿着石墨烯桥的边缘平面生长, 得到双层以及单层的石墨烯. 在塑料或者玻璃基底上也可以通过同样的操作得到石墨烯, 晶粒尺寸平均为40—50 nm. 这种方法制备得到的石墨烯晶粒尺寸与Ni薄膜中晶粒尺寸大小相当. 为提高石墨烯晶粒尺寸, 可以对沉积在SiO_2/Si基底上的Ni薄膜进行高温退火处理, 提高其晶粒尺寸, 可以相应地增大制备的石墨烯晶粒尺寸至15—20 μm. 但是这种方法制备的石墨烯薄膜层数无法保证其均一性, 并且晶粒尺寸仍然有很大的提高空间.

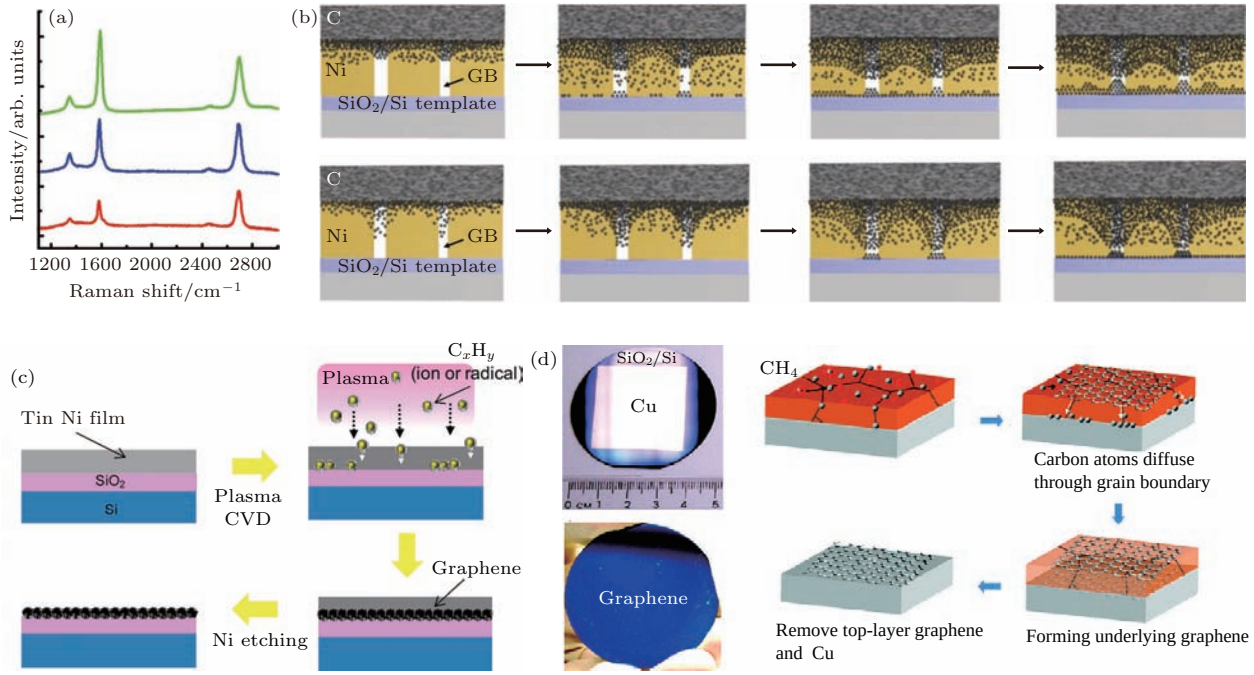


图4 (a) 利用Ni扩散法制备的单层、双层、三层石墨烯的拉曼谱图; (b) 在460 °C ≤ T ≤ 600 °C时, C原子通过Ni内部扩散; 在T ≤ 260 °C时, C原子主要通过晶界处扩散[34]; (c) 只在二氧化硅与Ni界面处生长石墨烯的过程示意图[33]; (d) 展示了在SiO_2/Si表面生长石墨烯之前与之后的光学图片及其生长机理[32]

Fig. 4. (a) Raman spectra of mono-, bi-, tri-layered grapheme; (b) C diffuses through Ni crystallites when 460 °C ≤ T ≤ 600 °C and through Ni grain boundaries when T ≤ 260 °C[34]; (c) photographs before and after the growth of graphene on SiO_2/Si substrates and its growth mechanism[32].

Kato 等[33]将等离体子技术与这种扩散-析出的方法结合起来, 在合适的 Ni 层厚度 (55 nm) 与快速的生长时间 ($\leqslant$ 5 min) 共同作用下, 可以实现石墨烯的选择性生长, 即只在金属 Ni 与 SiO_2/Si 界面之间生长石墨烯, 而在 Ni 表面没有石墨烯生成. 如图 4 (b) 所示, 采用这种生长结构, 可以直接制备图案化的石墨烯, 其拉曼面扫图以及拉曼谱图显示, 生长的石墨烯具有较好的质量与连续性.

利用 Ni 原子在多晶金刚石中快速扩散的性质, 可以在金刚石表面形成单层至多层的石墨烯[37]. 研究者们在多晶金刚石表面沉积了一层金属 Ni, 在高温退火的过程中, Ni 原子迅速扩散至金刚石内部, 表面痕量 Ni 原子作为石墨烯的成核点, 金刚石内部的 C 原子不断扩散, 可在表面形成晶圆级的石墨烯薄膜.

在金属 Cu 中碳原子的溶解性相对较小, 在其内部的迁移能力远远弱于在金属 Ni 内部的迁移能力. 在一些报道中, 相同的条件下, 以 Cu 作为扩散金属层时, 无法得到目标产物. 这可能正是由于 C 原子在 Cu 中扩散迁移能力相对较弱所导致的[31]. 但 Su 等[32]在合适的工艺窗口条件下, 实现了 C 原子在 Cu 内部扩散迁移并在 Cu 与 SiO_2/Si 或石英等生长基底的界面之间形成连续的石墨烯薄膜. 他们发现, 过薄的 Cu 层厚度, 过高的生长温度或者过低的生长压力均会导致 Cu 的显著蒸发与去湿. 而薄膜厚度超过 300 nm 或生长温度较低时, C 原子在 Cu 内部从表面扩散到界面处较为困难, 因而难以获得连续性良好的石墨烯, 甚至根本无法形成石墨烯. 在优化条件下制备的石墨烯的载流子迁移率为 670 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$, 狄拉克点远远偏离 0 V ($>$ 100 V), 说明石墨烯样品为重度 P 掺杂.

金属辅助法生长石墨烯有效避免了传统的转移过程, 保留了金属的高催化活性, 成功实现了在介电衬底上制备连续的石墨烯薄膜. 生长温度与在 Cu 箔上生长石墨烯的温度相当 (1000 °C), 甚至更低 (260 °C). 在保留金属催化作用的同时, 又与传统的薄膜制作工艺相容, 具有十分广大的应用空间.

2.2 等离子体增强 CVD(PECVD) 法

PECVD 是一种利用耦合产生具有高化学活性的等离子体, 发生化学反应并沉积在生长基底表面上的一种薄膜制备技术, 主要是借助强电场或磁场令反应气体电离产生等离子体. 这种等离体子包括分子、原子、自由基、离子以及大量自由电子等组成, 这些活性基团化学性质活跃, 易吸附到生长基底表面, 初步形成晶核, 并逐步生长、扩展为平面薄膜. 这种技术在保留普通 CVD 方法制备薄膜材料的可控性高, 可制备大面积连续薄膜的特点的同时, 降低了反应所需要的温度, 加快了薄膜生长的速率.

Zhang 课题组首先在 550 °C 的条件下利用远程 PECVD 法, 在硅片、石英、玻璃等表面上实现了石墨烯薄膜的生长[38]. 扫描隧道显微镜 (STM) 分析显示, 所制备的石墨烯薄膜是由平面尺寸为十几纳米、层数为 2—4 层的石墨烯纳米晶所组成. 中国台湾清华大学的 Chiu 课题组[39]利用电子回旋共振化学气相沉积法制备了连续的石墨烯薄膜, 该石墨烯薄膜晶粒尺寸为 3—5 nm, 由混合的单层、双层以及多层构成. 然而利用这种方法生长的石墨烯晶粒尺寸较小, 且层数不可控, 甚至为纳米团簇或纳米晶结构. Wei 等[40]对 PECVD 系统在介电层上生长石墨烯的过程进行了系统的研究. 他们发现, 通过控制等离子体中 H_2 的刻蚀与碳源的生长这两种过程的平衡, 可以实现石墨烯的可控刻蚀与生长. 首先他们以剥离的三层石墨烯薄层作为研究对象, 研究了在 PECVD 生长过程中不同生长参数对于该石墨烯样品的影响. 研究结果表明在 600 °C, 90 mTorr (1 Torr = 1.33322$\times10^2$ Pa), 30% H_2 等离子体气氛下生长 60 min 时, C 原子在石墨烯薄片的边缘处平面生长. 当生长温度相对较低时, 或者氢气浓度相对较高时, 刻蚀作用占主导地位. 当生长温度较高或氢气浓度较低时, 在石墨烯薄层表面以及二氧化硅表面均易形成团簇. 这种现象可以利用以下化学式进行解释:

$$\mathrm{CH_4\ or\ C_2H_4\ (g)} \underset{\text{etching}}{\overset{\text{growth}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{graphene\ (s)} + \mathrm{2H_2\ (g)} - Q,$$

式中 Q 为反应释放的热量. 控制石墨烯生长与刻蚀之间的平衡过程, 在成核与生长的临界温度左右时, 可以实现在石墨烯边缘 C 原子继续生长. 图 5 中具体列出了石墨烯生长的临界条件. 探究了这两种平衡过程后, 他们分别采用了剥离的石墨烯薄层、PECVD 沉积的石墨烯纳米团簇与图案化刻蚀的石墨烯样品作为石墨烯晶体生长的种子, 首先利用氢气等离子体活化, 刻蚀掉石墨烯种子边缘存

在的一些缺陷结构, 露出裸露的具有高活性的原子, 继而在适合的临界生长条件下实现石墨烯的平面生长. 其中以石墨烯纳米团簇作为生长种子时, 可以得到结晶性良好的, 晶粒尺寸为1—2 μm的单层六边形石墨烯. 该石墨烯样品的迁移率在550—1600 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 范围内. 当以 NH_3 与 CH_4 作为前驱物时, 可以利用这种直接生长n型掺杂的石墨烯薄膜[41].

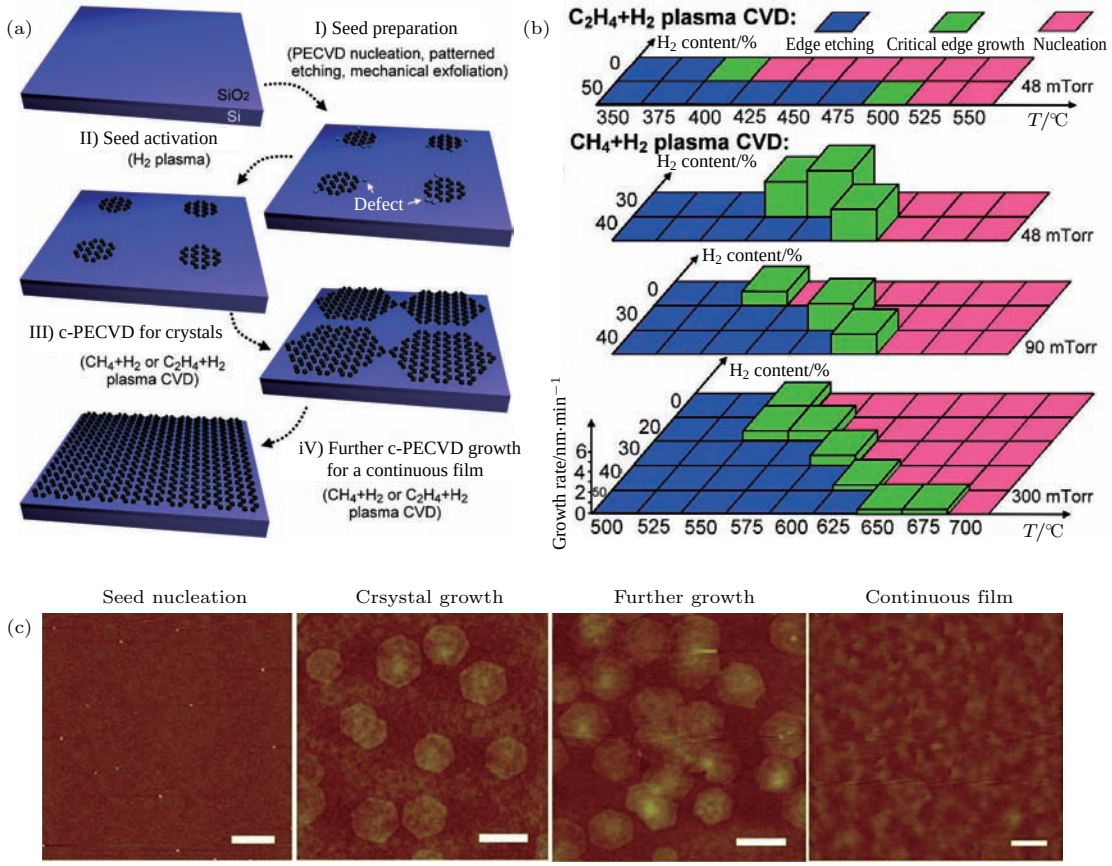


图5 (a) 利用临界PECVD法生长石墨烯的过程示意图; (b) 不同压力下, 生长温度、H_2 含量对石墨烯生长结果的关系曲线; (c) 生长石墨烯不同阶段的原子力显微镜 (AFM) 图像[40]

Fig. 5. (a) Schematic diagram of the graphene growth by critical PECVD method; (b) plots of the results of the graphene growth as a function of temperature and H_2 content under different pressure; (c) AFM images of the graphene at different growth stages[40].

一般情况下, 石墨烯生长温度为900—1050 °C. 几乎没有电子器件可以承受这种程度的高温处理而不被破坏, 因而将石墨烯引入电子器件, 均需要借助于中间转移步骤, 而难以实现直接将石墨烯嵌入器件结构中. 利用PECVD方法可以大幅降低石墨烯的生长温度至600 °C, 从而实现在发光二极管 (LED) 器件结构上的直接生长, 同时还可保持LED活性层的有序结构[42].

另外, 在制备图案化二维石墨烯的过程中, 一般采用在完成生长转移光刻这一流程构造预期的图案化结构; 另一种制作方法是首先制备图案化的金属基底, 在此基底上生长转移得到预期结构. 这两种制作流程均不可避免地涉及到材料的转移以及基底的化学刻蚀, 而利用PECVD方法, 将掩膜板直接覆盖在基底表面, 即可以在介电层上制备得到图案化结构的石墨烯[43].

一般介电层表面能很低, 催化活性较小, 在其表面直接生长石墨烯化学势垒较高. PECVD作为一种有效克服高势垒化学反应的生长手段, 可以在较低的温度下实现高质量石墨烯的成核以及生长. 同时相较于高温反应, PECVD对于介电衬底的热稳性要求较低, 对其表面破坏较小. 相较于其他方法, PECVD制备图案化的石墨烯薄膜具有简单直接、不引入中间化学过程的优点, 在集成化电子器件等应用中具有突出的优越性.

2.3 热力学或动力学调控法

2.3.1 氧辅助生长——热力学调控

在介电层表面生长石墨烯的主要难点在于成核与生长过程缓慢, 这主要是由于在没有金属催化剂的情况下, 石墨烯成核与生长的化学驱动力较低. 引入一些中间反应或过渡态, 可以为石墨烯的生长提供一条热力学上更为有利的反应路径, 使其更加容易发生.

在探索二维材料生长工艺的过程中, 研究者发现氧气的引入可以有效地改善材料的生长结果[44], 其根本原因在于高温下O原子与C原子、H原子具有较强的键合作用, 改变了石墨烯成核与生长的热力学路径, 降低了反应所需要的势垒高度. 对SiO_2/Si表面在800 °C条件下在空气气氛中进行热处理, 随后在1100 °C生长3 h, 可以得到单层的石墨烯岛. 延长生长时间至8 h, 石墨烯岛相互扩展合并成为连续的多层石墨烯薄膜[45]. 这可能是由于体系中少量的氧气通过C—O键与H—O键的结合增强了其对CH_x碎片的俘获能力, 提高C—C偶联以及成核的概率, 从而促进了石墨烯的直接生长. XPS分析以及拉曼谱图均显示其形成了良好的sp^2结构, 其载流子迁移率达到了531 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$. 研究发现, 氧气的存在同样可以促进在介电层表面直接生长二维h-BN薄膜[46]. 这说明, 可以通过向体系中引入O原子以调控二维材料生长的热力学过程, 从而制备出满足实际需要的高质量的样品.

2.3.2 近平衡态生长——动力学调控

在过渡金属表面生长石墨烯的实验研究中, 人们发现通过降低反应前躯体的浓度或者降低反应速率, 可以实现在近似平衡的条件下生长二维材料. 通过改变动力学参数可以调控石墨烯生长的过程, 从而优化石墨烯生长的质量. Liu等[47]发现, 降低碳源的流量, 同时延长生长时间, 可以在Si_3N_4、石英、蓝宝石等基底表面实现较大石墨烯单晶的生长. 在该生长条件下, 反应近似接近平衡态, 进入反应体系的C原子逐一与石墨烯边缘原子结合以保证体系能量最低. 该石墨烯单晶具有规则的六边形以及十二边形形貌, 单晶尺寸最大达到11 μm. Rümmeli课题组[48]采用了一种新奇而又简单的方法生长得到了高质量且大面积的单层石墨烯. 其生长示意图见图6 (a). 在其他条件相同的情况下, 当二氧化硅层正面朝上生长时, 所得到的石墨烯薄膜大部分为单层结构, 局部区域为多层结构. 将二氧化硅层翻转过来, 倒扣在Al_2O_3基底上时, 所得到的石墨烯表面仍随机分布一些多层的结构, 但这种多层石墨烯的比例明显减少. 而将两片SiO_2/Si垂直堆叠在一起, 得到的石墨烯则为均匀的单层结构. 图6 (b)显示了这三种不同的结构所生长的石墨烯的扫描电子显微镜(SEM)图像. 由于二氧化硅层表面十分平滑, 粗糙度仅为0.18 nm±0.02 nm. 因而在这种夹层结构中, 上下平行的表面构造了相对局限的空间. 理论分析表明, 在双层硅片之间形成了高度为1.4 nm的限制空间. 在该空间内, 前驱物分子的供应速率被降低, 其扩散速率同样受到了限制, 但仍足以保证其稳定流经二氧化硅表面反应区. 在这种动力学情况下, 石墨烯的成核密度得到了显著的降低, 生长得到均匀的单层石墨烯. 拉曼以及AFM测试均表明, 在这种结构上, 表面形成了严格的单层结构, 并且石墨烯质量较高, 缺陷较少. 生长1 h时, 表面形成了375 nm±30 nm的单层石墨烯岛. 进一步延长生长时间至5 h, 孤立的单层石墨烯岛相互融合成为连续薄膜, 并且没有出现其表面继续生长第二层或第三层石墨烯的现象. 该石墨烯薄膜为严格的单层结构. 该石墨烯在550 nm处透光率为97%, 载流子迁移率达到410—760 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$. 这种限制空间的方法极大地提高了生长石墨烯的质量与可控性.

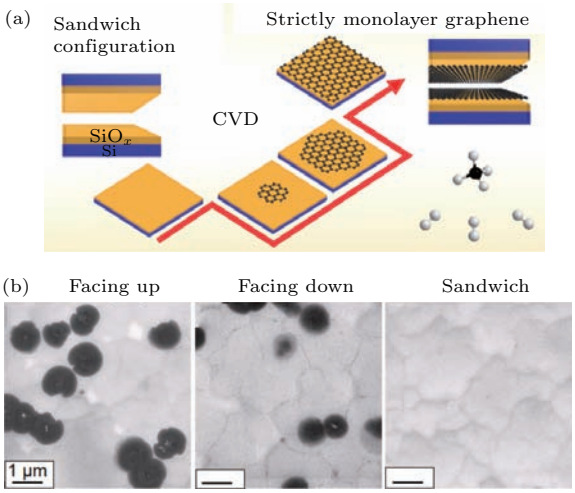


图6 (a) 限制空间法生长石墨烯示意图; (b) 采用二氧化硅层正面朝上、二氧化硅层正面朝下以及两层二氧化硅层相对的结构生长的石墨烯的SEM图像[48]

Fig. 6. (a) Setup of the sandwich configuration for graphene growth; (b) SEM images of the graphene grown by three configurations: facing up, facing down and sandwich[48].

3 生长基底

在非金属衬底表面生长石墨烯, 其生长过程与生长基底具有十分紧密的联系. 在不同的生长基底表面, 石墨烯的生长模式、生长机理与产品质量均有较大的差别. 介电基底的晶格结构、介电性质、高温稳定性等对石墨烯的生长与器件的性能会产生显著的影响. 下文将聚焦于在不同的生长基底表面生长石墨烯的过程及结果, 并对其进行分析与总结.

3.1 氧化物类介电基底 (SiO_2/Si, Al_2O_3 以及 $SrTiO_3$)

SiO_2/Si为常见的介电衬底, 广泛应用于微电子器件与电路中. 表面SiO_2层的介电常数为3.9, 介电强度为10^6—10^7 V·cm^{-1}. SiO_2/Si与目前主流的硅电子工艺完全兼容, 在许多器件结构如金属-氧化物-半导体、金属-绝缘层-半导体结构中均为重要的结构单元, 尤其是作为栅极材料而被广泛应用于FET中. 目前二维材料的生长以及电学性质研究也多以SiO_2/Si为基础展开. 在SiO_2/Si基底上直接生长石墨烯已有大量的报道, 在前文中已经提到, 利用金属辅助催化、PECVD等方法, 均可实现在SiO_2/Si 表面生长石墨烯薄膜, 并且可以直接制作图案化的石墨烯, 直接应用于集成电路与器件中, 此处不再赘述.

然而该石墨烯薄膜的迁移率与在Cu箔上生长的石墨烯的迁移率相比, 相差较多 (多为500 cm^2·V^{-1}·s^{-1}左右). 这可能是由于二氧化硅表面的电荷转移、吸附、电子声子散射等原因导致石墨烯的电学性能下降. 另一方面, 研究发现, 在生长石墨烯的温度 (1000 °C) 下, 表面的SiO_2介电性质会受到一定的影响, 降低了其表面石墨烯的电学性能. 因而在低温下生长石墨烯或在其他高温下稳定的介电衬底上生长石墨烯具有重要的意义.

采用具有超高热稳定性和高介电常数的栅极介电材料作为基底, 既可满足高温条件下在介电层上生长石墨烯的条件, 又可以有效避免栅极电流的泄漏, 增加晶体管电容, 屏蔽表面散射效应, 改善器件的载流子迁移率. Al_2O_3及$SrTiO_3$均为常见的高介电材料, 探究在其表面直接生长石墨烯具有十分重要的研究价值与应用空间.

蓝宝石 (α-Al_2O_3) 是一种六方晶格结构的原子晶体. Al原子与O原子以共价键方式结合, 其熔点高达2045 °C. 常用的切面为a面, c面以及r面, 其 (0001) 晶面参数为a = 4.758 Å, c = 12.991 Å. 完美的Al_2O_3介电常数为9, 具有较强的击穿强度 (1 MV·cm^{-1}) 与较小的泄漏电流. 美国康奈尔大学的Hwang等[49]率先在1350—1650 °C条件下以丙烷为碳源, 在c面 (0001) 蓝宝石单晶表面生长得到了层数为9—100层的石墨烯薄膜. Fanton等[50]研究了1425—1600 °C范围内在蓝宝石表面石墨烯的生长情况 (如图7 (a) 所示). 研究发现, 随着生长温度的提高, 石墨烯的$I_{(D)}/I_{(G)}$的比值逐渐下降 (低至0.05), 表明其结晶质量逐渐提高. 在1525 °C的条件下生长的石墨烯薄膜, 其中 > 90% 的面积为单层结构. 该石墨烯薄膜在较长距离内粗糙度小于1 nm, 载流子迁移率大于3000 cm^2·V^{-1}·s^{-1}. Hwang等[51]也探究了甲烷-蓝宝石体系生长石墨烯的工艺条件. 研究发现, 采用较高的甲烷浓度 (> 0.6%) 时, 则可以在较宽的温度窗口内通过一步法直接得到石墨烯. 在他们的实验中, 最佳的生长条件为1550 °C, 甲烷浓度为1.2%, H_2/CH_4比例为12. 在较低的甲烷浓度 (< 0.2%) 以及较高的生长温度 (> 1450 °C) 下, C原子的刻蚀过程反应速率大于其形成石墨烯的反应速率, 无法在蓝宝石表面形成石墨烯. 因而采用较低的甲烷浓度 (< 0.2%) 时, 需要在相对较低的温度 (< 1350 °C) 下成核, 在高温 (1450—1650 °C) 下平面生长的两步法来实现石墨烯的生长. 图8 (b) 中的拉曼谱图表明, 这种一步法 (高C浓度) 以及两步法 (低C浓度) 均可以在蓝宝石表面得到质量较高的石墨稀. 明显不同的是, 两步法制备的石墨烯具有更高的载流子密度, 并且体现出p型掺杂效应. 这可能是由于两步法生长过程中蓝宝石表面O原子的掺杂所造成的. 该石墨烯晶粒尺寸约270 nm, 载流子迁移率可达到300—2050 cm^2·V^{-1}· s^{-1}.

在蓝宝石表面生长石墨烯时, 成核以及生长温度越高, 得到的石墨烯质量越好. 然而较高的温度 (约1550 °C) 显然增加了生长石墨烯的成本, 也提高了对仪器的要求. 为进一步降低石墨烯在蓝宝石基底上的生长温度, Miyasake等[52]改用乙醇为碳源, 将石墨烯在a面 (11$\bar{2}$0) 蓝宝石基底上的生长温度降低至800—1000 °C. 然而这种方法得到的石墨烯的2D峰强度比较微弱. 石墨烯单晶的尺寸小于

15 nm. 浦项科技大学的 Choi 组[53] 探索了以甲烷为前驱体, 950 °C 的温度下在蓝宝石表面生长石墨烯. 该石墨烯 2D 峰强度有所增强, 但 D 峰也十分明显.

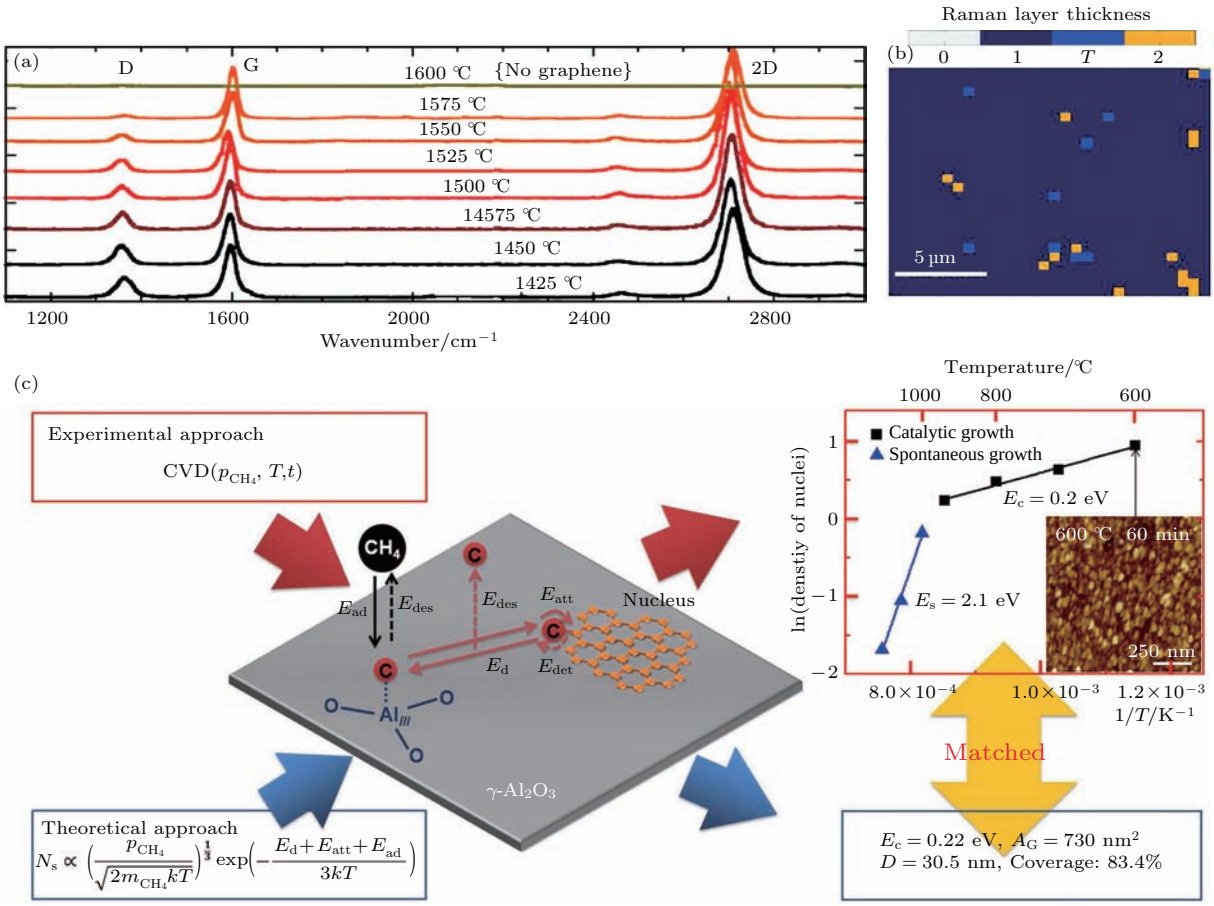


图 7 (a) 在 1425—1600 °C 温度范围内生长的石墨烯的拉曼谱图; (b) 展示了在 1525 °C 生长的石墨烯的层数拟合, 其中 > 90% 为单层石墨烯[50]; (c) 石墨烯在 γ-Al_2O_3 表面生长的机理示意图[54]

Fig. 7. (a) Raman spectra of the graphene films grown on sapphire at temperature from 1425 °C to 1600 °C; (b) fitted layer number of the graphene film, monolayer coverage > 90%[50]; (c) growth model of the growth of graphene on γ-Al_2O_3[54].

韩国科学技术研究院的 Song 小组[54] 探究了 γ-Al_2O_3 的催化石墨烯生长的性能. 以甲烷作为碳源, 在 600—1050 °C 条件下, 在 γ-AL_2O_3 表面生长得到了覆盖率较高的石墨烯薄膜. 同时, 他们探究了 γ-Al_2O_3 催化生长石墨烯的机理, 如图 7 (c) 所示. 石墨烯在 γ-Al_2O_3 表面生长的过程中, 由于 γ-Al_2O_3 对于 C 的溶解度极小, 因而生长遵循与 Cu 类似的表面吸附原理. 该过程包括: 表面吸附、表面扩散、原子连接过程. 它们所对应的能量势垒依次为 E_{ad}, E_d, E_{att}. 其中表面吸附过程控制着 C 原子的供应速率; 扩散过程决定了石墨烯产品的均一性; 原子连接过程决定着石墨烯的平面生长质量. 通过下列公式可以模拟计算出石墨烯生长的反应活化能的理论值, E_c 约为 0.22 eV, E_s 约为 2.09 eV, 该结果与实验的结果完全符合.

$$E_c = \frac{E_{ad} + E_{att,s} - E_{att} - E_d - E_m}{3},$$

$$E_s = \frac{E_{ad} + E_{att,s} - E_{att} - E_d - E_m}{3} + \ln\left(\frac{q_0}{N_0}\right).$$

Liu 课题组[55] 尝试了在一种高介电常数材料 $SrTiO_3$ (001) 基底上生长石墨烯, 在 1000 °C, 生长 3 h 左右时, 在其表面直接得到了连续的单层石墨烯薄膜. 该石墨烯在 550 nm 处透光率为 96.4%, 薄层方阻达到 950 Ω·sq^{-1}. FET 测试其转移曲线表明, 在低至 0.11 V 的偏压下, 该石墨烯显示出双极性特征, 载流子迁移率达到了 870—1050 cm^2·V^{-1}·s^{-1}.

在实际应用中, 介电层的介电强度、泄漏电流等性质对于微电子器件的性能有着重要的影响.

Al_2O_3, $SrTiO_3$ 等均是常见的高介电常数材料, 在其表面生长的石墨烯往往表现出更加优异的电学性质. 除此之外, 在 ZnO [56], MgO [57] 等氧化物基底表面也可以实现石墨烯的生长. 在不同的介电衬底上生长石墨烯可以满足不同的实际需要, 为石墨烯的应用拓宽了基础.

3.2 六方氮化硼

近年来, 二维六方氮化硼 (h-BN) 逐渐吸引了研究者的广泛研究. 一方面这是由于 h-BN 具有 5.9 eV 的带隙结构, 介电常数为 3—4, 介电强度为 8 MV·cm^{-1} [58], 作为二维电子材料器件中的介电层基底具有显著的优势. 另一方面 h-BN 化学性质稳定, 具有较强的抗高温、抗氧化性以及良好的导热性, 具有极大的应用前景.

考虑到 h-BN 的晶格参数 (a = 2.504 Å) 与石墨烯的晶格参数 (a = 2.468 Å) 相近, 晶格失配仅为 1.7%, 并且以 h-BN 作为生长基底外延生长石墨烯可以形成周期性势场, 对石墨烯的能带结构产生影响, 这对于调控石墨烯的能带结构, 开发石墨烯的潜在功能具有十分重要的意义. Xie 团队 [59] 首先在剥离的 h-BN 上生长得到了多层的石墨烯. 在后续的研究报道中, 该小组在 h-BN 表面生长得到了尺寸最大约为 270 nm 的石墨烯单晶, 并且发现石墨烯优先在螺旋位错以及台阶结构处成核生长 [60]. 同时, Choi 等 [61] 与 Mishra 等 [62] 均在无催化剂的条件下在 h-BN 表面生长得到了圆形的单层石墨烯片. Zhang 课题组 [63] 利用 PECVD 技术在剥离的 h-BN 上制备了高质量的石墨烯单晶 (如图 8 所示). 每个单晶的晶体取向均一致, 证明该石墨烯是由底层 h-BN 经过范德瓦耳斯外延生长得到. AFM 测试显示, 底层 h-BN 与石墨烯形成了有序的摩尔条纹, 周期波长为 15 nm ± 1 nm, 由此可证明 h-BN 与石墨烯的晶格取向严格一致, 旋转角度为 0°. 该值与理论计算的结果 [64] 和其他报道中的结果 [65] 完全一致. 在这种严格的范德瓦耳斯外延生长模式下, 当相近的两个晶粒扩大合并时, 连接处原子结构仍有序排列, 并无晶粒边界存在. 因而这种方法生长的石墨烯可以合成制备高质量并且大面积的单晶石墨烯结构, 由该石墨烯/h-BN 异质结制备的 FET 器件显示其载流子迁移率在 1.5 K 时可达到约 5000 cm^2·V^{-1}·s^{-1}.

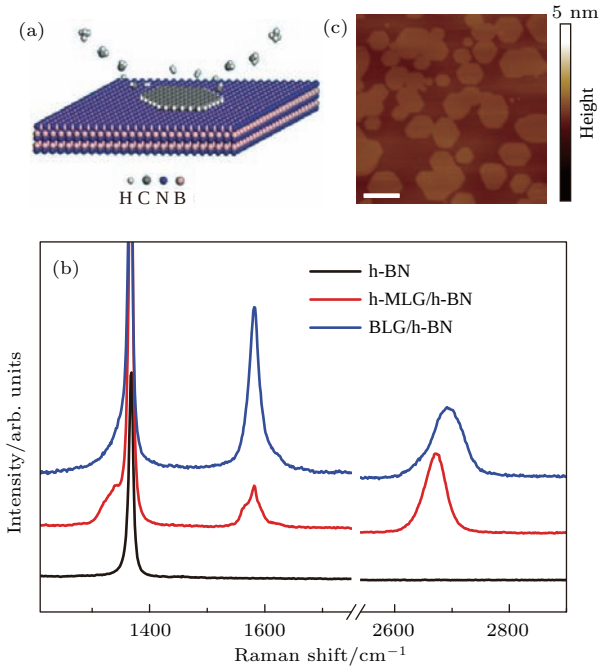


图 8 (a) h-BN 表面外延生长石墨烯的示意图; (b) 石墨烯/h-BN 的拉曼谱图; (c) h-BN 表面外延生长石墨烯的 AFM 图像 [63]

Fig. 8. (a) Sketch of the epitaxial growth of graphene on h-BN; (b) Raman spectra of graphene/h-BN sheets; (c) AFM image of the epitaxial graphene grown on h-BN [63].

然而, 由于剥离的 h-BN 平面尺寸一般为若干微米, 基于这种 h-BN 基底生长石墨烯, 无法得到大面积的连续的薄膜. 因而 Wang 等 [66] 将目光转向 CVD 方法制备的大面积的 h-BN 薄膜. 在铜箔上首先生长 h-BN 薄膜, 继而生长石墨烯单层薄膜, 相较于利用 CVD 法制备并转移至 h-BN 或 SiO_2/Si 基底上的石墨烯, 该石墨烯具有更高的载流子迁移率, 狄拉克点更加接近 0 V. 这是由于直接在 h-BN 上生长石墨烯, 界面更加清洁, 减少了杂质与陷阱的引入, 因而体现出更加接近于本征石墨烯的电子输运性质. Liu 课题组 [67] 发现, 以苯甲酸作为生长石墨烯的碳源, 在 h-BN/Cu 表面可以通过调节温度来实现平面或垂直石墨烯/h-BN 的生长. 其基本原理在图 9 (a) 中给出: > 950 °C 时, 苯甲酸分解产生的 CO_2 与 h-BN 发生反应, 将 h-BN 刻蚀掉一部分, 因而倾向于形成平面结构; < 950 °C 时, 刻蚀反应不发生, 此时倾向于生长垂直结构.

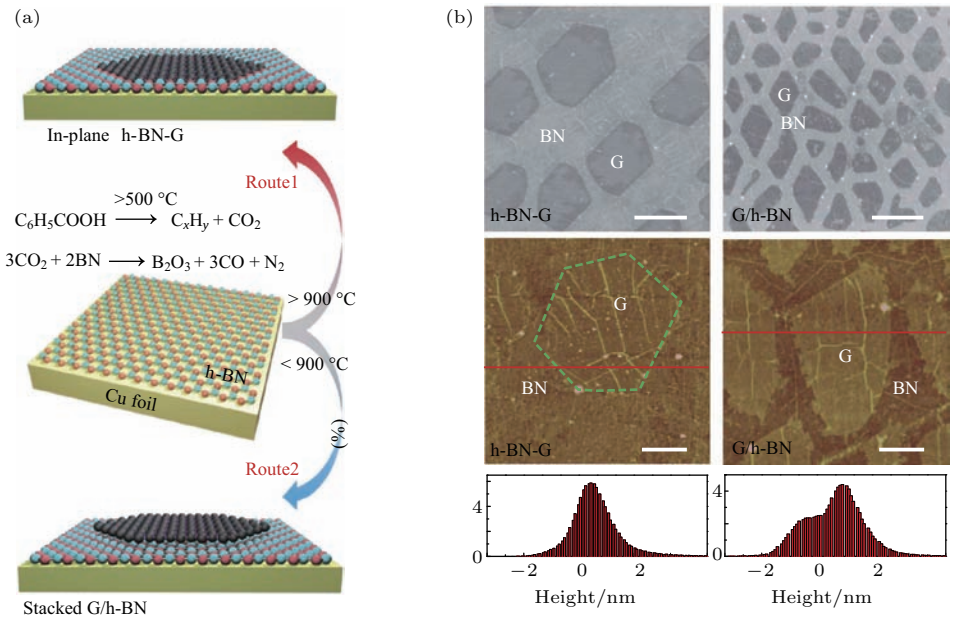


图 9 (a) 温度调控石墨烯选择性平面/垂直生长示意图; (b) 平面、垂直石墨烯/h-BN 异质结 SEM 图像以及 AFM 图像 [67]

Fig. 9. (a) Schematic of the temperature-triggered selective of lateral and vertical growth of graphene on h-BN; (b) SEM images, AFM images and height profiles of the lateral and vertical heterostructures [67].

研究发现, 无论是在剥离的 h-BN 还是在 Cu 箔表面生长的 h-BN, 将其作为基底生长石墨烯时, 生长速率均十分缓慢, 晶粒尺寸难以增大. 这是由于 h-BN 具有较低的催化活性的原因. 为提高其生长速率与晶粒尺寸, 可以在生长过程中引入气态催化剂. 如将 Ge 或硅烷加入到石墨烯的生长体系中, 在 1280 °C 时, 在剥离的 h-BN 表面石墨烯的生长速率由原来的 5 $nm\cdot min^{-1}$ 分别提高至 50 $nm\cdot min^{-1}$, 400 $nm\cdot min^{-1}$, 并且晶粒尺寸大幅提高 [68]. 以二茂镍作为碳源时, 气态 Ni 原子与 Cu 基底的协同催化作用, 石墨烯的生长速率会得到大幅提高. 相较于以苯甲酸为碳源生长石墨烯, 其生长速率提高了 8—10 倍, 最大单晶尺寸可达 20 μm [69].

h-BN 具有优异的介电性与稳定性, 以其作为介电层可以大幅提高石墨烯等二维材料的器件性能. 并且在与底层 h-BN 形成周期排列时, 石墨烯的能带结构以及量子性质均可能发生改变, 如二级狄拉克点的衍生、室温下的量子振荡等现象. 因而在 h-BN 表面制备高质量的石墨烯具有十分重要的研究价值与应用空间. 目前, 在 h-BN 表面制备得到的石墨烯具有结晶质量高、单晶尺寸大、生长速率快、界面清洁、性能突出的优势.

3.3 SiC 以及 Si_3N_4

SiC 具有多种同质多象变体. 常见的有 2H, 3C, 4H, 6H, 15R 等. 其禁带宽度约 3 eV, 介电常数为 10 左右, 击穿强度为 4 $MV\cdot cm^{-1}$. 在探索石墨烯生长的初级阶段, 单晶 SiC 高温外延法便用来制备得到了高质量的单层石墨烯薄膜. 在真空或者常压条件下, 在大于 1200 °C 的条件下, 单晶 SiC(0001) Si 终止或 $(000\bar{1})$C 终止表面 Si 原子在高温下脱除, 剩余表面 C 原子重构, 形成石墨烯结构 [70,71]. 这种方法制备的石墨烯质量较高, 结晶性好, 迁移率可达到 10^4 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$, 并且与 Si 半导体工艺完全兼容.

然而经过理论分析以及实验研究发现, 在 SiC 表面外延生长石墨烯的过程中, 首先在 SiC 表面形成一层 C 原子构成的缓冲层, 该缓冲层中的 C 原子以共价键的形式与 SiC 基底结合具有较大的带隙宽度. 该缓冲层上形成的第二层 C 薄膜才开始体现出石墨烯的色散关系 [72], 如图 10 (a) 所示. 该缓冲层的存在严重制约了 SiC(0001) 表面外延生长石墨烯的电学性质, 因而如何消除缓冲层成为了研究的难点. Virojanadara 等 [73] 利用图 10 (b) 中可逆加氢反应的原理, 成功将缓冲层直接转化为石墨烯. 在对 SiC/缓冲层 C/石墨烯结构在室温下进行

氢气等离子体处理, 或在高温氢原子气氛下处理, 活性H离子或原子会透过缓冲层, 与SiC基底顶层Si原子成键, 从而破坏缓冲层C原子与Si原子的共价键, 使得缓冲层转变为sp^2结构的石墨烯. 这种方法直接得到了双层石墨烯结构, 避免了缓冲层的存在. 除了插入氢原子外, 一些其他非金属原子如F[74], O[75]以及金属原子Li[76], Si[77], Ge[78]等也可以与顶层Si键合, 消除缓冲层, 使其退耦与上层石墨烯构成双层石墨烯结构.

Si_3N_4为六方相原子晶体, 具有较高的热稳定性和介电性能. 其介电常数为7, 能带宽度为5.1 eV. 具有较高的电阻率(10^{16} Ω·cm)以及较高的介电强度(10 MV·cm^{-1}), 介电损耗小, 并且与Si接触的界面良好. 瑞典查尔姆斯理工大学的Sun等[79]尝试了1000 °C下在Si_3N_4/Si上生长得到了2—70 nm厚的石墨烯薄膜. Liu实验组[80]优化了实验条件, 利用两步生长的方法在Si_3N_4基底上生长石墨烯. 首先向体系中引入较少的甲烷(2.3 sccm CH_4, 5 sccm H_2, 300 sccm Ar), 诱发分立的石墨烯纳米晶的形成. 将其作为成核点, 继而引入较多的氢气(5 sccm CH_4, 50 sccm H_2), 实现石墨烯的平面生长, 成功制备了具有高质量的单层的多晶石墨烯薄膜. 其空穴的迁移率超过了1500 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, 基本与金属催化生长的石墨烯质量相当.

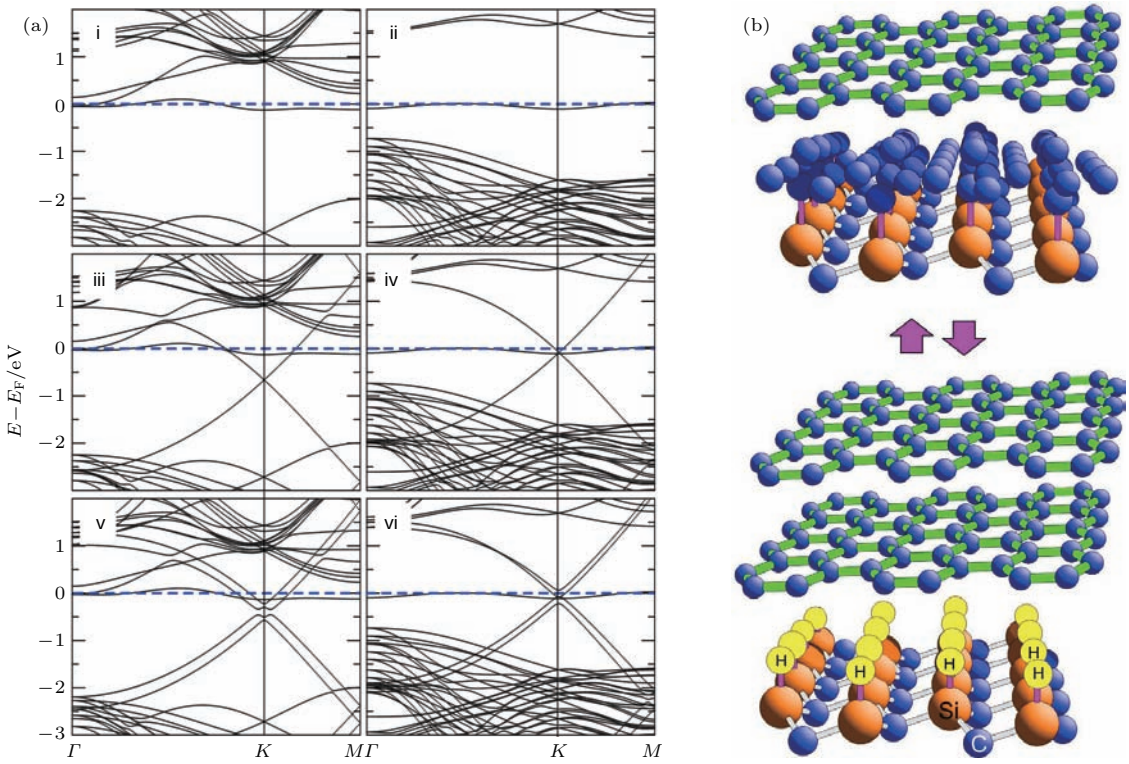


图10 (a) 分别为在SiC表面生长(i), (ii)一层、(iii), (iv)两层以及(v), (vi)三层C薄膜的色散关系曲线[72]; (b) 利用可逆加氢反应将缓冲层C转化为石墨烯的原子结构示意图[73]

Fig. 10. (a) Dispersion curves for (i), (ii) mono-, (iii), (iv) bi-, (v), (vi) tri-layer C films on bulk SiC[72]; (b) structure model of the reversible hydrogenation reaction, which transform the C buffer layer to sp^2 graphene layer[73].

3.4 玻 璃

近年来, 石墨烯玻璃以其巨大的应用前景吸引了广泛的关注与研究. 作为传统材料的代表, 玻璃透光性好, 价格低廉, 性质稳定, 在生产生活中具有十分广泛的应用. 然而其无定型硅酸盐结构导致其导热及导电性能均较差, 与石墨烯的结合可以弥补传统玻璃材料在电学应用领域的空白, 如透明触摸屏、光电催化等. 传统材料与新材料的结合, 极大地扩宽了这两种材料的应用领域, 加速了石墨烯规模化生产与实际应用的发展速率.

在这一领域, 刘忠范院士所领导的团队进行了一系列的研究. 玻璃不具备催化碳源的裂解的能力, 并且在其表面C原子的迁移能力很弱. 因

而在玻璃上生长石墨烯需要在较高的温度下进行, 以保证碳源的充分裂解, 同时高温条件可以提高C原子的迁移能力以及吸附-成核的概率. 他们首先探究了几种耐高温的玻璃材料(软化温度 > 1000 °C): 石英玻璃、硼硅玻璃和蓝宝石玻璃在1000 °C时生长石墨烯的情况[81]. 研究发现, 即使不采用任何金属催化剂辅助生长的条件下, 通过优化生长参数, 也可以在这些玻璃基底表面生长得到石墨烯薄膜. 改变甲烷前驱物的浓度与生长时间(1—7 h), 可以分别得到单层至多层的连续的石墨烯薄膜. 如图11 (a) 中 (i)—(iii) 所示, 该石墨烯薄膜具有良好的疏水性与透光性. 拉曼谱图具有明显的石墨烯的信号峰; 采用四探针法测试其薄层电阻为1.75—2.35 kΩ· sq^{-1} (对于550 nm波长的入射光透光率为81%), 载流子迁移率为553—710 cm^2·V^{-1}·s^{-1}.

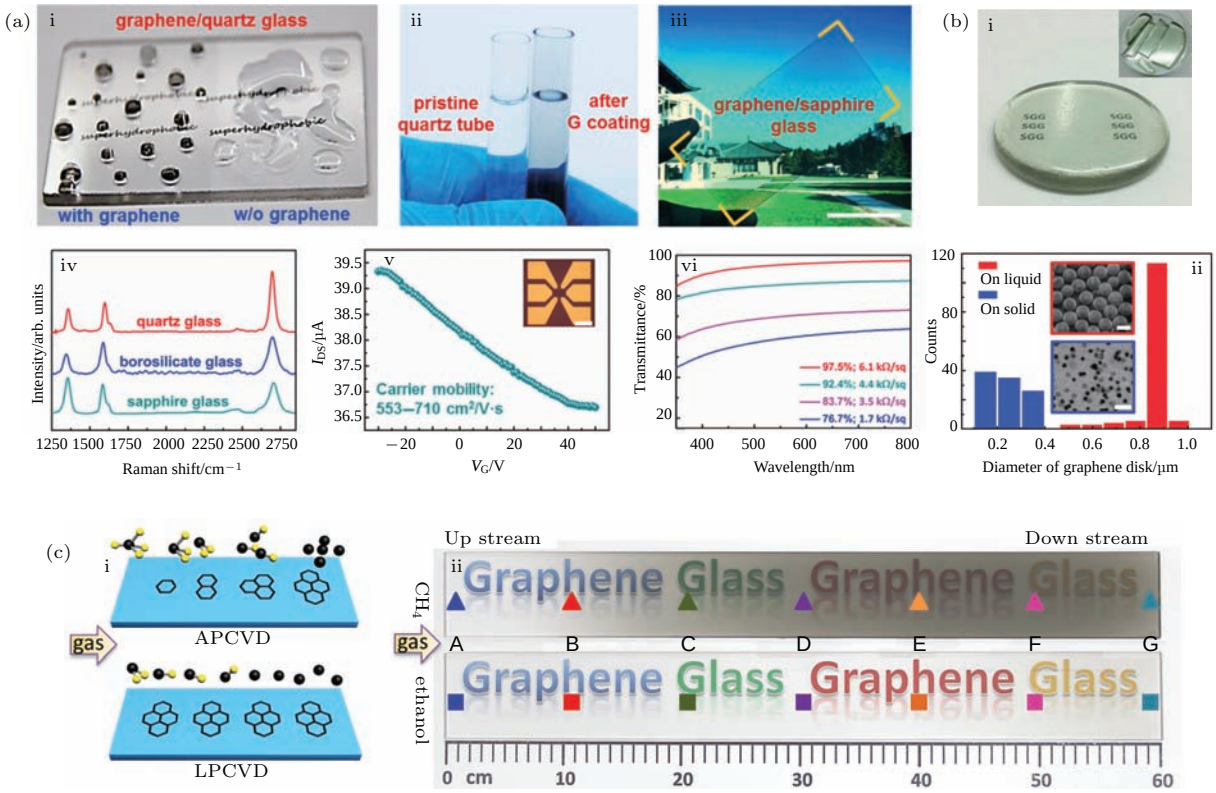


图11 (a) (i) 在石英表面生长的石墨烯具有显著的疏水性; (ii) 在覆盖了石墨烯的石英管中, 液面为凸液面; (iii) 展示了石墨烯玻璃的良好的透光性; (iv) 为石墨烯在三种耐高温玻璃上的拉曼谱图; (v) 为石墨烯薄膜的FET转移曲线; (vi) 为石墨烯薄膜的透射光谱[81]; (b) (i) 在熔融态玻璃表面生长石墨烯的光学图片; (ii) 在熔融态玻璃以及SiO_2表面生长石墨烯的晶粒平面尺寸分布图, 内插图分别展示了在两种基底上生长石墨烯的SEM图像[83]; (c) 利用APCVD与LPCVD在玻璃表面生长石墨烯的 (i) 示意图以及 (ii) 光学图片[85]

Fig. 11. (a) (i) Demonstration of the hydrophobic nature of graphene/quartz glass; (ii) photograph showing the convex surface of water contained in the graphene-coated tubes; (iii) photograph of graphene/sapphire glass with good transparency; (iv) Raman spectra of the grown graphene on three glasses; (v) transfer curve of the graphene FET; (vi) sheet resistance and UV-vis transmittance spectra of the graphene/quartz glass[81]; (b) (i) photograph of the graphene grown on molten glass; (ii) SEM images and diameter distribution of the graphene disk on molten glass and SiO_2/Si substrates[83]; (c) (i) schematic diagram and (ii) photographs of the growth of graphene by APCVD and LPCVD process[85].

由于普通工业化玻璃如钠钙浮法玻璃高温稳定性较差, 软化温度低至620 °C, 因而在1000 °C左右的高温条件下无法将其作为生长石墨烯的基底. 为克服石墨烯玻璃的基底的局限性, 研究者利用前述的PECVD方法在相对低温的条件下(500—600 °C)于商业化玻璃基底上实现了石墨烯薄膜的生长, 进一步拓宽了石墨烯玻璃生长的窗口条件[82]. 与此同时, 该组成员发现, 在液态钠钙玻璃的表面也可以形成良好的石墨烯薄膜[83]. 将钠钙玻璃加热至1000 °C时, 其以熔融态的形式均匀铺展在石墨模具中. 相较于固态基底, 这种熔融态玻璃基底表面各向同性, 减少了缺陷、扭折、粗

糙等局部高能位点. 并且在熔融态玻璃表面, C原子具有更高的迁移能力. 因此在其表面石墨烯成核均匀, 尺寸分布均一, 且生长速率相对较快. 如图11 (b)所示, 生长时间为1 h时, 熔融玻璃表面形成了尺寸为0.8—1.1 μm的圆盘形石墨烯. 而在同样条件下, 在固态二氧化硅表面生长得到的石墨烯晶粒随机分布, 尺寸大小不一, 晶粒尺寸仅在100—400 nm范围内. 在最近的一篇报道中, 熔融态也被用于大尺寸的二维过渡金属硫属化合物单晶结构[84]. 这充分展示了将二维材料的生长直接引入玻璃制造流程中, 以实现其工业化生产的广大前景.

为了进一步提高石墨烯的生长质量, 降低其薄层电阻同时提高电子输运性质, Liu课题组深入探究并优化了在石英上生长石墨烯的参数(较高的生长温度, 较低的甲烷浓度以及较长的生长时间), 并结合上述气态Cu原子催化生长石墨烯的方法, 在石英表面制备了更高质量的石墨烯薄膜[29], 其薄层电阻可低至370—510 $\Omega\cdot sq^{-1}$ (透光率为82%). 通过瞬态吸收光谱可以直接推算出该石墨烯的载流子迁移率为4820 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$, 远远高于此前在玻璃以及其他介电层基底上生长石墨烯样品的迁移率. 但这种方法也不可避免地引入了金属的残留, 以及由金属蒸气梯度所引起的石墨烯生长不均匀的问题.

在这些报道中, 石墨烯玻璃的尺寸均不超过4 in, 并且石墨烯薄膜表面均匀度较差, 生长周期较长(1—7 h). 为了满足实际工业生产的需求, 如何快速地实现超大面积的石墨烯玻璃的生长成为研究的重点. 该课题组发现, 改用乙醇作为石墨烯生长的碳源, 在1100 °C并且在低压环境中生长石墨烯时, 可以在4 min内便在25 in的石英玻璃表面得到了均匀的石墨烯薄膜[85], 如图11 (c)所示. 这一方面是由于相较于常压CVD体系, 在低压环境中, 管式炉内部的传质速率更快, 并且在炉管内前驱物的浓度分布相对均匀, 不存在较大的浓度梯度. 另一方面是由于在温度高于800 °C时, 乙醇的分解十分完全, 为石墨烯的生长供应了充足的C原子. 因而在该工艺参数下, 石墨烯薄膜的生长速率显著提高, 并且该石墨烯玻璃表面十分均匀. 这种工艺可以在短时间内制备得到大面积高质量、高均匀性的石墨烯玻璃, 有望应用于实际工业生产中.

4 生长机理

在金属基底上生长石墨烯的生长机理目前研究得较为成熟, 基本可以分为表面吸附生长与扩散析出生长两种生长机理. 然而在介电层表面生长石墨烯的机理研究仍较为模糊. 尽管已进行了大量的探究, 但目前仍未提出一种普适的生长机理. 这可能是由于在没有金属催化的情况下, 石墨烯在介电衬底上的生长过程稳定性较差, 对于生长环境、生长参数、生长基底等因素极为敏感, 因而在不同的生长过程中, 其生长机理并不完全一致. 不考虑本文中所提到的金属辅助以及等离子体辅助法生长石墨烯的机理, 目前已经报道的生长机理包括范德瓦耳斯外延生长、SiC纳米粒子催化生长、O原子催化生长等.

4.1 范德瓦耳斯外延生长

范德瓦耳斯外延生长是二维材料一种较为常见的生长模式. 在这种生长模式下, 外延的材料其晶格取向与基底的晶格取向保持固有的关系. 这种方式所生长的石墨烯往往具有较高的均匀性与一致的晶体取向. 该生长机理常见于与石墨烯具有一定程度的晶格匹配性的基底如h-BN, SiC, Al_2O_3等. 图12 (a)为典型的在h-BN表面外延生长石墨烯的AFM图像, 在其表面可以观察到均匀的摩尔条纹[65]. 图12 (b)形象地揭示了摩尔条纹的产生原因. 研究发现, 摩尔条纹的产生会对石墨烯产生一种周期性的超晶格势场, 破坏其空间反演对称性, 对其能带结构与性质带来新奇的现象, 例如二级狄拉克点的衍生(如图12 (c)所示)[63]、狄拉克点处带隙的打开[86]、零磁场中能谷拓扑电流的调控[87]、室温下的量子振荡效应[88]等. 因而可控地通过范德瓦耳斯外延生长石墨烯对于基础量子理论研究、高性能电子器件以及相关领域的应用意义十分重大. 另外, 在SiC与Al_2O_3的表面石墨烯的生长也遵循范德瓦耳斯外延生长模式[51,71], 如图11 (d)与图11 (e)所示. SiC表面外延石墨烯时表面晶格结构会发生一定改变, 形成$(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})$缓冲层. 图11 (d)中蓝色箭头所指为SiC基底所产生的衍射斑点, 红色箭头指向表面生长石墨烯的衍射斑点, 其余衍射斑点为$(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})$缓冲层所产生. XPS谱图同样揭示了$(6\sqrt{3}\times6\sqrt{3})$缓冲层C原子的存在.

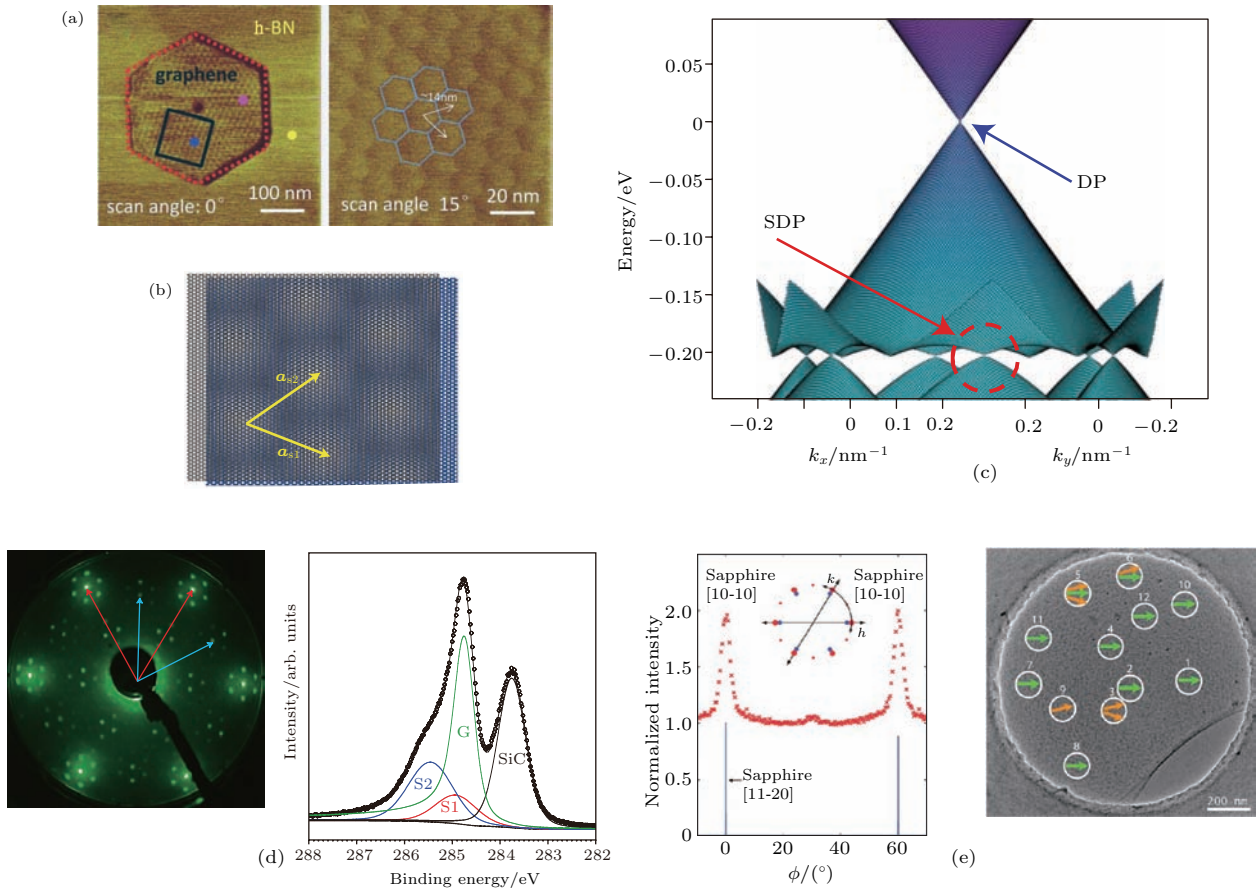


图 12 (a) h-BN 表面外延生长石墨烯六边形单晶以及局部放大的图像 [65]; (b) 在晶格取向一致时, 由晶格失配产生的摩尔条纹的示意图; (c) h-BN 表面外延生长取向一致的石墨烯的理论能带结构 [63]; (d) 在 SiC(0001) 表面生长石墨烯的低能电子衍射 (LEED) 图像以及 XPS 光谱 [71]; (e) 蓝宝石表面外延生长石墨烯的掠入式 X 射线衍射 (GIXRD) 谱图以及 TEM 图像 [53]

Fig. 12. (a) A typical topography of a hexagonal graphene grains on h-BN and a zoom-in view [60]; (b) illustration of the Moiré pattern generated by lattice mismatch with identical lattice orientation; (c) calculated band structure of epitaxial graphene on h-BN with zero rotation angle [58]; (d) LEED pattern and XPS spectra of the graphene grown on SiC(0001) [84]; (e) GIXRD image of the epitaxial graphene on sapphire substrate and TEM micrograph of a transferred graphene sheet [48].

4.2 SiC 纳米粒子催化生长

在 SiO_2/Si 基底上生长石墨烯的过程中, 研究者发现, 在高温下, C 原子与表面的 SiO_2 可能发生了热反应, 生成了 SiC 粒子. 在 Qiu 等 [39] 的报道中在石墨烯的生长过程中利用拉曼光谱检测到了 SiC 的存在, 如图 13 (a), 并提出 SiC 的存在可能催化了碳氢化合物裂解, 促进了石墨烯的形成. Teng 等 [25] 采用气态 Cu 原子催化生长石墨烯的实验中, 利用 XPS C 1s 芯能级能谱图对石墨烯的生长过程进行分析演绎, 结果如图 13 (b) 所示. 分析发现, 在石墨烯生长的初期, 具有三种化合态的 C. 其中, 结合能为 283.6 eV 的主峰归属于 SiC 化合物, 结合能为 284.4 eV 的峰为以 sp^2 杂化方式键合的 C 原子, 而 285.3 eV 处的峰归属于以 sp^3 方式键合的 C 原子. 随着生长时间的延长, SiC 的峰强度逐渐减弱而 sp^2 C 原子的峰强度增大而成为主峰. 说明在介电层上生成石墨烯的初期, 在二氧化硅表面形成了部分 SiC 化合物, 随着反应的进行, SiC 比例逐渐减少, 主要生成产物为石墨烯薄膜, 充分证明 SiC 对于石墨烯的生长具有一定的催化作用. 然而, 在某些报道中, 并未检测到 SiC 的存在; 在 SiC 表面生长石墨烯也需要较高的温度 (约 1350 °C) 以维持其生长过程的进行, 因而单纯的 SiC 可能并不具有显著的催化作用. 可能的原因是, 在 SiO_2 生长石墨烯的初期所生成的 SiC 具有某种亚稳态相或特殊结构, 因而催化了石墨烯的生长. 目前 SiC 催化石墨烯生长的理论仍有待进一步的证实.

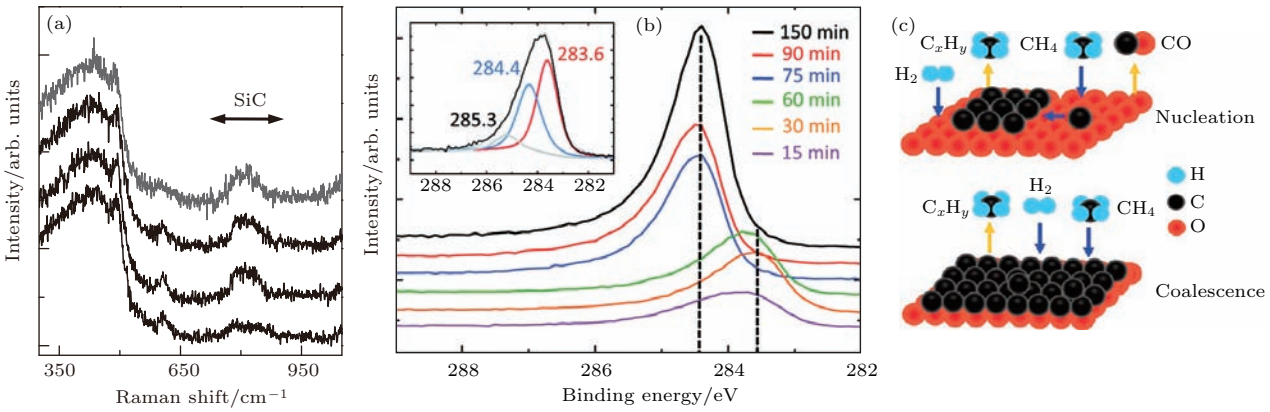


图 13 在生长石墨烯过程中利用 (a) 拉曼谱图 [39] 以及 (b) XPS 谱图 [25] 观测到 SiC 纳米粒子的存在; (c) 在蓝宝石表面生长石墨烯的机理示意图 [51]

Fig. 13. (a) Raman spectra [39] and (b) XPS spectra [25] showing the existing of SiC during the growth of graphene; (c) schematic of the growth mechanism of graphene on sapphire [51].

高温下, C 原子与 Al_2O_3 基底也会发生类似的热还原反应. Fanton 等 [50] 开展的热力学计算与实验结果表明, 在石墨烯的生长温度下 (1425—1600 °C), 部分 C 原子会与 Al_2O_3 发生热还原反应, 破坏 Al_2O_3 表面的光滑度, 并且与石墨烯的生长构成竞争关系. 图 13 (c) 展示了在蓝宝石表面生长石墨烯的过程中, 表面紧密堆积的 O 原子与 C 发生热还原反应释放出 CO 的生长机理 [51].

4.3 O 原子催化生长

O 原子可以通过 C—O 键与 H—O 键的方式, 提高对 CH_x 小分子的俘获与结合能力, 从而增加石墨烯成核概率与生长速率. 因而一些含氧原子的介电材料可能具有较好的催化作用, 如 MgO, ZrO_2 [89], Al_2O_3 [53], $SrTiO_3$ [55] 等生长基底. 对 SiO_2/Si 基底进行空气退火也可以达到 O 催化生长石墨烯的效果. 在其生长过程中, 通过 XPS 测试可以检测到 C—O 键的存在, 进一步可以证明 O 原子的耦合催化作用.

充分研究与理解在介电基底上生长石墨烯的生长机理对于制备高质量的石墨烯具有重要的指导意义. 目前关于在介电层上生长石墨烯的机理的研究尚不充分, 初步提出的一些理论模型亟待更加深入系统的理论与实验研究.

5 方法与质量评估

石墨烯的质量可以通过多种表征手段以及性能参数进行评估. 在将石墨烯应用于微电子器件时, 希望获得层数可控的、面积较大的、晶界或缺陷相对较少的石墨烯单晶或薄膜. 表 1 中列举了 2010 年以来利用不同的生长手段以及采用不同的介电性/绝缘性的生长基底制备的石墨烯的晶粒尺寸、拉曼信号峰、生长速率、层数控制、透光率、薄层方阻、迁移率等性能参数.

由于实验条件的差异, 采用不同的生长方法以及生长基底时, 所制备的石墨烯质量各不相同. 从表 1 中可以看到, 在 SiO_2/Si 基底表面生长的石墨烯迁移率平均为 700 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 左右, 在 SiC, Si_3N_4, Al_2O_3, $SrTiO_3$ 表面生长的石墨烯迁移率基本可以达到 10^3 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, 在 h-BN 表面生长的石墨烯甚至可以达到 10^4 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$. 不采用金属催化时, 石墨烯的生长温度普遍较高 (1000—1550 °C), 并且生长速率缓慢. 金属辅助法对生长温度的要求一般在 1000 °C, 这种方法制备的石墨烯具有金属残留, 均匀性较差, 这些因素可能导致其迁移率均低于 10^3 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, 而 PECVD 法在较低的温度下即可以实现高质量石墨烯的生长.

6 总结与展望

在介电衬底上直接生长石墨烯具有重大的研究意义与应用前景, 经过不断地研究与探索, 已经取得了显著的成果. 基于 SiO_2/Si, h-BN, SiC, Al_2O_3, $SrTiO_3$ 以及玻璃等生长基底, 发展出金属辅助法、PECVD 法、热力学或动力学调控法等多种生长手段. 通过优化生长参数, 可制备出较大尺寸的石墨烯单晶以及晶圆级的石墨烯薄膜. 石墨烯晶

表 1　2010 年以来在介电衬底表面生长石墨烯的生长基底、方法、以及各参数的总结

Table 1. A summary of substrates, methods and performance of the synthesized graphene on dielectric substrates.

生长基底	方法	温度/°C	晶粒尺寸/μm	拉曼信号比	生长速率 (或生长连续薄膜的时间)/μm·min^{-1} (or min)	层数	性能			文献
							透光率/%	薄层方阻/kΩ·sq^{-1}	迁移率/cm^2·V^{-1}·s^{-1}	
SiO_2/Si	金属辅助催化	1000		$I_D/I_G \approx 0.1$; $I_G/I_{2D} \approx 1.0$	7—20 min	90% 为双层		2	~ 200	[19]
	金属辅助催化	1100		$I_D/I_G < 0.4$; $I_{2D}/I_G \approx 1.5$		92% 为单层	95.8	0.05		[21]
	金属蒸气催化	1000		$I_D/I_G \approx 0.5$; $I_{2D}/I_G \approx 0.5$		单层及多层			100—600	[24]
	金属蒸气催化	1000		$I_D/I_G \approx 0.21$; $I_{2D}/I_G \approx 1.8$	30 min	95% 单层			~ 700	[25]
	固态扩散	25—260		$I_D/I_G \approx 0.5$; $I_G/I_{2D} < 0.5$		大部分单层			667	[33]
	ECR-CVD	> 400	0.003	$I_D/I_G \approx 0.5$; $I_{2D}/I_G \approx 2$		单层及多层	94	20		[37]
	PECVD	600	1—2	$I_D/I_G \approx 0.25$; $I_G/I_{2D} \approx 0.5$	0.01 μm·min^{-1}	单层	97.6	4.1	550—1600	[38]
	限制空间法	1185	~ 1	$I_D/I_G < 0.25$; $I_G/I_{2D} \approx 0.5$	0.06 μm·min^{-1}	单层	97		410—760	[44]
石英	金属辅助催化	1000	~0.02	$I_G/I_{2D} \approx 0.3$—0.7; $I_D/I_G \approx 0.2$—0.14		1—3 层				[17]
h-BN	无金属催化	1000				单层			> 3000	[61]
	PECVD	500			~0.001 μm·min^{-1}	单层至双层		0.5	~ 5000	[58]
	选择性生长	850	20	$I_{2D}/I_G > 1$	20 min				15000	[62]
	硅烷催化	1100—1400	20		1 μm·min^{-1}	六边形单晶			20000	[63]
	二茂镍	850	20		1 μm·min^{-1}				~8320	[64]
SiC	表面 C 原子重构	1500—2000		$I_G/I_{2D} \approx 1$; $I_D/I_G < 0.5$		1—3 层			2000	[66]
Si_3N_4	无金属催化	1000			0.5 h	单层-多层		2.3—10.5		[74]
	无金属催化	1150	1	$I_{2D}/I_G > 4$	4 h	单层			~1500	[75]
Al_2O_3	无金属催化	1425—1575	0.27	$I_D/I_G = 0.42$—0.05	⩽ 20 min	> 90% 单层			> 3000	[47]
	无金属催化	~1500	~ 0.27	$I_D/I_G = 0.06$; $I_{2D}/I_G = 2.1$	45 s 到 1 min	单层			300—2050	[48]
	无金属催化	950	0.25	$I_G/I_D > 1$	2 h		97.5		⩽ 300	[50]
$SrTiO_3$	无金属催化	1000	< 0.5	$I_{2D}/I_G > 2$	3 h	> 95% 单层	96.4	0.95	870—1050	[52]
玻璃	耐高温玻璃	1000—1100			1—7 h		97.5	6.1	553—710	[76]
	Cu 气态催化	1100			6 h		91	2.1	4820	[28]
	熔融态玻璃	1000	~1	$I_{2D}/I_G \approx 2$; $I_D/I_G < 1$	1.67×10^{-2} μm·min^{-1}	50%—80% 单层	97.1	3.0	127—426	[78]

体质量可以达到与在Cu箔基底上生长的石墨烯相当的程度. 导电性与透光性完全满足透明导电电极的要求, 成为替代ITO (氧化铟锡) 的潜在材料. 介电层上制备的石墨烯的载流子迁移率可以达到10^3—10^4 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$级别. 同时还可以直接实现直接掺杂以及图案化石墨烯的制备, 为石墨烯集成电子器件的制备奠定了基础.

回顾近几年的研究进展, 在介电层上生长石墨烯仍然存在一些问题以及难点. 主要的挑战在于在介电层的表面生长石墨烯可控性相对较低. 在石墨烯生长过程中, 初始成核相对较难, 成核点分布不均匀, 成核密度以及生长速率等参数均难以控制. 所生长的石墨烯具有明显的晶体缺陷, 均匀性较差. 大部分报道中单晶尺寸小于2 μm, 晶体质量以及尺寸仍有待提高. 相信随着不断的探索与研究, 在介电层上表面可生长得到高质量、大面积的石墨烯, 并直接应用于微电子工业以及催化、能源等相关领域中.

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] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197

[3] 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

[4] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko L A, Blake P, Novoselov K S, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K 2011 *Nano Lett.* **11** 2396

[5] Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K 2006 *Nat. Phys.* **2** 620

[6] Guo W, Jing F, Xiao J, Zhou C, Lin Y, Wang S 2016 *Adv. Mater.* **28** 3152

[7] Pan Y, Zhang H, Shi D, Sun J, Du S, Liu F, Gao H J 2009 *Adv. Mater.* **21** 2777

[8] Lin Y C, Lu C C, Yeh C H, Jin C, Suenaga K, Chiu P W 2012 *Nano Lett.* **12** 414

[9] Cheng Z, Zhou Q, Wang C, Li Q, Wang C, Fang Y 2011 *Nano Lett.* **11** 767

[10] Suk J W, Lee W H, Lee J, Chou H, Piner R D, Hao Y, Akinwande D, Ruoff R S 2013 *Nano Lett.* **13** 1462

[11] Ambrosi A, Pumera M 2014 *Nanoscale* **6** 472

[12] Suzuki S, Orofeo C M, Wang S, Maeda F, Takamura M, Hibino H 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 22123

[13] Li X, Zhu Y, Cai W, Borysiak M, Han B, Chen D, Piner R D, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4359

[14] Chen X, Wu B, Liu Y 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 2057

[15] Wang H, Yu G 2016 *Adv. Mater.* **28** 4956

[16] Li X S, Cai W W, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4268

[17] Levendorf M P, Ruiz-Vargas C S, Garg S, Park J 2009 *Nano Lett.* **9** 4479

[18] Ismach A, Druzgalski C, Penwell S, Schwartzberg A, Zheng M, Javey A, Bokor J, Zhang Y 2010 *Nano Lett.* **10** 1542

[19] Shin H J, Choi W M, Yoon S M, Han G H, Woo Y S, Kim E S, Chae S J, Li X S, Benayad A, Loc D D, Gunes F, Lee Y H, Choi J Y 2011 *Adv. Mater.* **23** 4392

[20] Yan Z, Peng Z W, Sun Z Z, Yao J, Zhu Y, Zheng Liu, Ajayan P M, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 8187

[21] Tamaoki M, Imaeda H, Kishimoto S, Mizutani T 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 183114

[22] Xiong W, Zhou Y S, Jiang L J, Sarkar A, Mahjouri-Samani M, Xie Z Q, Gao Y, Ianno N J, Jiang L, Lu Y F 2013 *Adv. Mater.* **25** 630

[23] Zhuo Q Q, Wang Q, Zhang Y P, Zhang D, Li Q L, Gao C H, Sun Y Q, Ding L, Sun Q J, Wang S D, Zhong J, Sun X H, Lee S T 2015 *ACS Nano* **9** 594

[24] 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

[25] Teng P Y, Lu C C, Akiyama-Hasegawa K, Lin Y C, Yeh C H, Suenaga K, Chiu P W 2012 *Nano Lett.* **12** 1379

[26] Kim H, Song I, Park C, Son M, Hong M, Kim Y, Kim J S, Shin H J, Baik J, Choi H C 2013 *ACS Nano* **7** 6575

[27] Yen W C, Chen Y Z, Yeh C H, He J H, Chiu P W, Chueh Y L 2014 *Sci. Rep.* **4** 4739

[28] Murakami K, Tanaka S, Hirukawa A, Hiyama T, Kuwajima T, Kano E, Takeguchi M, Fujita J I 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 093112

[29] Sun J, Chen Z, Yuan L, Chen Y, Ning J, Liu S, Ma D, Song X, Priydarshi M K, Bachmatiuk A, Rummeli M H, Ma T, Zhi L, Huang L, Zhang Y, Liu Z 2016 *ACS Nano* **10** 11136

[30] Reina A, Thiele S, Jia X, Bhaviripudi S, Dresselhaus M S, Schaefer J A, Kong J 2009 *Nano Res.* **2** 509

[31] Peng Z, Yan Z, Sun Z, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 8241

[32] Su C Y, Lu A Y, Wu C Y, Li Y T, Liu K K, Zhang W, Lin S Y, Juang Z Y, Zhong Y L, Chen F R, Li L J 2011 *Nano Lett.* **11** 3612

[33] Kato T, Hatakeyama R 2012 *ACS Nano* **6** 8508

[34] Kwak J, Chu J H, Choi J K, Park S D, Go H, Kim S Y, Park K, Kim S D, Kim Y W, Yoon E, Kodambaka S, Kwon S Y 2012 *Nat. Commun.* **3** 645

[35] Wang J, Zeng M, Tan L, Dai B, Deng Y, Rummeli M, Xu H, Li Z, Wang S, Peng L, Eckert J, Fu L 2013 *Sci. Rep.* **3** 2670

[36] Tan L F, Zeng M Q, Zhang T, Fu L 2015 *Nanoscale* **7** 9105

[37] Berman D, Deshmukh S A, Narayanan B, Sankaranarayanan S K, Yan Z, Balandin A A, Zinovev A, Rosenmann D, Sumant A V 2016 *Nat. Commun.* **7** 12099

[38] Zhang L, Shi Z, Wang Y, Yang R, Shi D, Zhang G 2011 *Nano Res.* **4** 315

[39] Medina H, Lin Y C, Jin C, Lu C C, Yeh C H, Huang K P, Suenaga K, Robertson J, Chiu P W 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2123

[40] Wei D, Lu Y, Han C, Niu T, Chen W, Wee A T 2013 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **52** 14121

[41] Wei D C, Peng L, Li M L, Mao H Y, Niu T C, Han C, Chen W, Wee A T S 2015 *ACS Nano* **9** 164

[42] Kim Y S, Joo K, Jerng S K, Lee a H, Moon D, Kim j, Yoon E, Chun S H 2014 *ACS Nano* **8** 2230

[43] Kim Y S, Joo K, Jerng S K, Lee J H, Yoon E, Chun S H 2014 *Nanoscale* **6** 10100

[44] Hao Y, Bharathi M S, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B, Ramanarayan H, Magnuson C W, Tutuc E, Yakobson B I, McCarty K F, Zhang Y W, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2013 *Science* **342** 720

[45] Chen J, Wen Y, Guo Y, Wu B, Huang L, Xue Y, Geng D, Wang D, Yu G, Liu Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17548

[46] Behura S, Nguyen P, Che S, Debbarma R, Berry V 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 13060

[47] Chen J, Guo Y, Jiang L, Xu Z, Huang L, Xue Y, Geng D, Wu B, Hu W, Yu G, Liu Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 1348

[48] Pang J, Mendes R G, Wrobel P S, Wlodarski M D, Ta H Q, Zhao L, Giebeler L, Trzebicka B, Gemming T, Fu L, Liu Z, Eckert J, Bachmatiuk A, Rummeli M H 2017 *ACS Nano* **11** 1946

[49] Hwang J, Shields V B, Thomas C I, Shivaraman S, Hao D, Kim M, Woll A R, Tompa G S, Spencer M G 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 3219

[50] Fanton M A, Robinson J A, Puls C, Liu Y, Hollander M J, Weiland B E, LaBella M, Trumbull K, Kasarda R, Howsare C, Stitt J, Snyder D W 2011 *ACS Nano* **5** 8062

[51] Hwang J, Kim M, Campbell D, Alsalman H A, Kwak J Y, Shivaraman S, Woll A R, Singh A K, Hennig R G, Gorantla S, mmeli M H R, Spencer M G 2013 *ACS Nano* **7** 385

[52] Miyasaka Y, Nakamura A, Temmyo J 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 04DH12

[53] Song H J, Son M, Park C, Lim H, Levendorf M P, Tsen A W, Park J, Choi H C 2012 *Nanoscale* **4** 3050

[54] Park J, Lee J, Choi J H, Hwang D K, Song Y W 2015 *Sci. Rep.* **5** 11839

[55] Sun J, Gao T, Song X, Zhao Y, Lin Y, Wang H, Ma D, Chen Y, Xiang W, Wang J, Zhang Y, Liu Z 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6574

[56] Li X A, Liu Z R, Wang B L, Yang J P, Ma Y W, Feng X M, Huang W, Gu M F 2013 *Synth. Met.* **174** 50

[57] Rümmeli M H, Bachmatiuk A, Scott A, Börrnert F, Warner J H, Hoffman V, Lin J H, Cuniberti G, Büchner B 2010 *ACS Nano* **4** 4206

[58] Young A F, Dean C R, Meric I, Sorgenfrei S, Ren H, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Shepard K L, Kim P 2012 *Phys. Rev. B* **85** 235458

[59] Ding X, Ding G, Xie X, Huang F, Jiang M 2011 *Carbon* **49** 2522

[60] Tang S, Ding G, Xie X, Chen J, Wang C, Ding X, Huang F, Lu W, Jiang M 2012 *Carbon* **50** 329

[61] Son M, Lim H, Hong M, Choi H C 2011 *Nanoscale* **3** 3089

[62] Mishra N, Miseikis V, Convertino D, Gemmi M, Piazza V, Coletti C 2016 *Carbon* **96** 497

[63] Yang W, Chen G, Shi Z, Liu C C, Zhang L, Xie G, Cheng M, Wang D, Yang R, Shi D, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Y, Zhang Y, Zhang G 2013 *Nat. Mater.* **12** 792

[64] Yankowitz M, Xue J, Cormode D, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P, Jacquod P, LeRoy B J 2012 *Nat. Phys.* **8** 382

[65] Tang S, Wang H, Zhang Y, Li A, Xie H, Liu X, Liu L, Li T, Huang F, Xie X, Jiang M 2013 *Sci. Rep.* **3** 2666

[66] Wang M, Jang S K, Jang W J, Kim M, Park S Y, Kim S W, Kahng S J, Choi J Y, Ruoff R S, Song Y J, Lee S 2013 *Adv. Mater.* **25** 2746

[67] Gao T, Song X, Du H, Nie Y, Chen Y, Ji Q, Sun J, Yang Y, Zhang Y, Liu Z 2015 *Nat. Commun.* **6** 6835

[68] Tang S, Wang H, Wang H S, Sun Q, Zhang X, Cong C, Xie H, Liu X, Zhou X, Huang F, Chen X, Yu T, Ding F, Xie X, Jiang M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6499

[69] Li Q C, Zhao Z F, Yan B M, Song X J, Zhang Z P, Li J, Wu X S, Bian Z Q, Zou X L, Zhang Y F, Liu Z F 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701325

[70] Berger C, Song M Z, Li X B, Wu X S, Brown N, Naud C C, Mayou D, Li T B, Hass J, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, Heer W A D 2006 *Science* **312** 1191

[71] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, Jobst J, Kellogg G L, Ley L, McChesney J L, Ohta T, Reshanov S A, Rohrl J, Rotenberg E, Schmid A K, Waldmann D, Weber H B, Seyller T 2009 *Nat. Mater.* **8** 203

[72] Varchon F, Feng R, Hass J, Li X, Nguyen B N, Naud C, Mallet P, Veuillen J Y, Berger C, Conrad E H, Magaud L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 126805

[73] Virojanadara C, Zakharov A A, Yakimova R, Johansson L I 2010 *Surf. Sci.* **604** L4

[74] Walter A L, Jeon K J, Bostwick A, Speck F, Ostler M, Seyller T, Moreschini L, Kim Y S, Chang Y J, Horn K, Rotenberg E 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 184102

[75] Ostler M, Fromm F, Koch R J, Wehrfritz P, Speck F, Vita H, Böttcher S, Horn K, Seyller T 2014 *Carbon* **70** 258

[76] Virojanadara C, Watcharinyanon S, Zakharov A A, Johansson L I 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205402

[77] Xia C, Watcharinyanon S, Zakharov A A, Yakimova R, Hultman L, Johansson L I, Virojanadara C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 045418

[78] Emtsev K V, Zakharov A A, Coletti C, Forti S, Starke U 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125423

[79] Sun J, Lindvall N, Cole M T, Yurgens A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 252107

[80] Chen J, Guo Y, Wen Y, Huang L, Xue Y, Geng D, Wu B, Luo B, Yu G, Liu Y 2013 *Adv. Mater.* **25** 992

[81] Sun J, Chen Y, Priydarshi M K, Chen Z, Bachmatiuk A, Zou Z, Chen Z, Song X, Gao Y, Rummeli M H, Zhang Y, Liu Z 2015 *Nano Lett.* **15** 5846

[82] Sun J, Chen Y, Cai X, Ma B, Chen Z, Priydarshi M K, Chen K, Gao T, Song X, Ji Q, Guo X, Zou D, Zhang Y, Liu Z 2015 *Nano Res.* **8** 3496

[83] Chen Y, Sun J, Gao J, Du F, Han Q, Nie Y, Chen Z, Bachmatiuk A, Priydarshi M K, Ma D, Song X, Wu X, Xiong C, Rummeli M H, Ding F, Zhang Y, Liu Z 2015 *Adv. Mater.* **27** 7839

[84] Chen J, Zhao X, Tan S J, Xu H, Wu B, Liu B, Fu D, Fu W, Geng D, Liu Y, Liu W, Tang W, Li L, Zhou W, Sum T C, Loh K P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1073

[85] Chen X D, Chen Z, Jiang W S, Zhang C, Sun J, Wang H, Xin W, Lin L, Priydarshi M K, Yang H, Liu Z B, Tian J G, Zhang Y, Zhang Y, Liu Z 2017 *Adv. Mater.* **29** 1603428

[86] Wang E, Lu X, Ding S, Yao W, Yan M, Wan G, Deng K, Wang S, Chen G, Ma L, Jung J, Fedorov A V, Zhang Y, Zhang G, Zhou S 2016 *Nat. Phys.* **12** 1111

[87] Gorbachev R V, Song J C W, Yu G L, Kretinin A V, Withers F, Cao Y, Mishchenko A, Grigorieva I V, Novoselov K S, Levitov L S, Geim A K 2014 *Science* **346** 448

[88] Krishna Kumar R, Chen X, Auton G H, Mishchenko A, Bandurin D A, Morozov S V, Cao Y, Khestanova E, Ben Shalom M, Kretinin A V, Novoselov K S, Eaves L, Grigorieva I V, Ponomarenko L A, Fal' ko V I, Geim A K 2017 *Science* **357** 181

[89] Scott A, Dianat A, Börrnert F, Bachmatiuk A, Zhang S, Warner J H, Borowiak-Paleń E, Knupfer M, Büchner B, Cuniberti G, Rümmeli M H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 073110

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

Research progress of direct synthesis of graphene on dielectric layer*

Yang Hui-Hui[1)2)] Gao Feng[1)2)] Dai Ming-Jin[1)2)] Hu Ping-An[1)2)†]

1) (*School of Materials and Science Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China*)

2) (*Key Lab of Microsystem and Microstructure (Ministry of Education), Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China*)

(Received 5 August 2017; revised manuscript received 26 September 2017)

Abstract

As one of the most appealing materials, graphene possesses remarkable electric, thermal, photoelectric and mechanic characteristics, which make it extremely valuable both for fundamental researches and practical applications. Nowadays the synthesis of graphene is commonly achieved by growing on metal substrate via chemical vapor deposition. For the integration in micro-electric device, the as-grown graphene needs to be transferred onto target dielectric layer. However, wrinkles, cracks, damages, and chemical residues from the metal substrate and the auxiliary polymer are inevitably introduced to graphene during such a transfer process, which are greatly detrimental to the performances of the graphene devices. Therefore, the direct synthesis of graphene on dielectric layer is of great importance. Many researches about this subject have been carried out in the last few years. While only few papers have systematically reviewed the direct growth of graphene on dielectric layer. For the in-depth understanding and further research of it, a detailed overview is required. In this paper, we summarize the recent research progress of the direct syntheses of graphene on dielectric layers, and expatiate upon different growth methods, including metal assisted growth, plasma enhanced growth, thermodynamics versus kinetics tailored growth, et al. Then differences in property between graphenes grown on various dielectric and insulating layers which serve as growth substrates in the direct growing process are discussed, such as SiO_2/Si, Al_2O_3, $SrTiO_3$, h-BN, SiC, Si_3N_4 and glass. Some kinds of mechanisms for graphene to be directly grown on dielectric layers have been proposed in different reports. Here in this paper, we review the possible growth mechanisms and divide them into van der Waals epitaxial growth and catalytic growth by SiC nanoparticles or oxygen atoms. Detailed data including Raman signals, sheet resistances, transmittances, carrier motilities are listed for the direct comparison of the quality among the graphenes grown on dielectric layers. The research focus and major problems existing in this field are presented in the last part of this paper. We also prospect the possible developing trend in the direct syntheses of high quality graphenes on dielectric layers in the future.

Keywords: graphene, dielectric layer, chemical vapor deposition, transfer-free

PACS: 68.65.Pq, 81.15.Gh, 77.55.–g **DOI:** 10.7498/aps.66.216804

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB632900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61390502, 21373068).

† Corresponding author. E-mail: hupa@hit.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

硅烯的化学功能化

杨硕 程鹏 陈岚 吴克辉

Chemical functionalization of silicene

Yang Shuo Cheng Peng Chen Lan Wu Ke-Hui

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 216805 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.216805
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.216805
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

利用扫描隧道显微镜研究水分子在Cu(110)表面的吸附与分解
Adsorption and dissociation of water on oxygen pre-covered Cu (110) observed with scanning tunneling microscopy
物理学报.2016, 65(22): 226801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.226801

铜箔上生长的六角氮化硼薄膜的扫描隧道显微镜研究
Scanning tunneling microscopy study of h-BN thin films grown on Cu foils
物理学报.2016, 65(11): 116801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116801

界面合金化控制柔性Al/PI薄膜应力的研究
Study on controlling the stress in flexible Al/PI film by interface alloying
物理学报.2015, 64(21): 216802 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216802

潮湿空气对碘化铯薄膜结构和性质的影响
Influence of air exposure on the structure and properties of cesium iodide film
物理学报.2014, 63(14): 146801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.146801

脉冲敲击技术对PI微球表面粗糙度的影响
Influence of pulse tapping technology on surface roughness of polyimide capsule
物理学报.2013, 62(19): 196801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196801

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

硅烯的化学功能化*

杨硕 程鹏† 陈岚 吴克辉

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017 年 9 月 6 日收到; 2017 年 10 月 10 日收到修改稿)

硅烯是一种零能隙的狄拉克费米子材料, 对其能带结构的有效调控进而打开带隙是硅烯进一步器件化的基础. 而化学功能化是调控二维材料的结构和电子性质的一种有效方法. 本文简要介绍了近几年在硅烯的化学功能化方面取得的进展, 主要包括硅烯的氢化、氧化、氯化以及其他几种可能的化学修饰方法.

关键词: 硅烯, 二维体系, 狄拉克费米子, 化学功能化

PACS: 68.37.–d, 68.37.Ef, 81.05.–t, 81.07.–b **DOI:** 10.7498/aps.66.216805

1 引 言

硅烯是继石墨烯之后发现的第二个单元素二维材料. 理论研究表明, 硅烯具有与石墨烯相同的Dirac 型电子结构, 其布里渊区同样具有六个线性色散的狄拉克锥结构 [1,2]. 于是, 大多数在石墨烯中发现的新奇的量子效应, 都有望在硅烯中获得相应的体现, 例如其无质量、手性、相对论性的电子在电场与磁场中表现出反常的物理现象、极高的载流子迁移率等. 另外, 硅烯体系还具备石墨烯体系所没有的一些特质, 例如, 硅烯中具有更强的自旋轨道耦合, 导致其 Dirac 点处存在较大的能隙, 从而产生可观测的量子自旋霍尔效应 [3]. 在量子自旋霍尔样品中, 载流子能沿着样品边缘无耗散传输, 可望应用于下一代自旋电子学器件. 2012 年, 硅烯的研究取得了突破性进展, 在 Ag(111) 单晶基底上成功制备出了高质量的单层硅烯薄膜 [4−8]. 硅烯的成功制备也促进了对类石墨烯二维材料如锗烯、锡烯、黑磷、硼烯等的发现和研究热潮. 这类单元素二维原子晶体被统称为“Xene”(X 烯) [9−12].

以扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscopy, STM) 为主的表面分析手段进行研究, 揭示了硅烯独特的非平面翘曲结构. 例如在 Ag(111) 衬底上, 硅烯形成相对于 Ag-(1×1) 的 (4×4), $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9°$, $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30°$ 结构以及相对于 Si-(1×1) 的 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ 结构 [4−8]. 不同的超结构使得硅烯的电子态性质更加有趣和丰富. 通过硅烯表面电子驻波的研究以及角分辨光电子能谱对硅烯能带结构的直接观测, 硅烯的狄拉克 - 费米子特性获得了证实 [4,13]. 除此之外, 多层硅烯也被成功制备 [14,15]. 之后, 以硅烯为基础的场效应管器件被成功地制作出来, 使得硅烯的输运测量有了突破性进展 [16].

以此为基础, 理论研究人员又进一步预言了一系列硅烯可能具有的新奇物理效应以及在量子器件方面的应用, 包括量子反常霍尔效应、谷极化金属态、自旋极化态、拓扑绝缘态等 [16−21]. 而这些效应的实现普遍依赖于对硅烯的能带结构的有效调控. 常用的能带调控的主要方法包括外加电场、磁场、应力以及表面功能化修饰等. 相比于石墨烯, 硅烯表面的翘曲结构使它表面反应活性更高, 更容易与外来原子、分子发生反应, 因此化学功能化就成为对硅烯能带结构进行调控的有效方法. 最近几年, 研究人员在硅烯的化学功能化方面取得了较多的进展, 本文介绍最近几年在硅烯的化学功能化方

* 国家自然科学基金 (批准号: 11674368) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pcheng@iphy.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

面的最新进展, 主要包括硅烯的氢化、氧化、氯化以及其他几种可能的化学修饰方法, 主要涉及最近三年的工作.

2 硅烯的氢化

石墨烯氢化后可以得到较大带隙的石墨烷(graphane), 解决石墨烯零能隙不利于场效应晶体管应用的问题[22,23]. 对于硅烯, 它与石墨烯一样具有零能隙结构, 而且硅烯表面的sp^2-sp^3混合杂化所形成的低翘曲结构使其表面反应活性更高, 更容易与外来原子、分子发生反应, 因此硅烯氢化后可能会表现出与石墨烯氢化不一样的物理性质[24,25]. 理论计算方面对悬空(free-standing)的硅烯表面上氢原子的吸附构型及其对硅烯电子性质的调控已有较多的报道, 相关研究发现硅烯氢化后会打开较大的带隙, 而且半氢化的硅烯还存在铁磁性[26].

实验上, 我们研究组首次实现了硅烯(4×4)结构以及$(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$结构的氢化, 并且利用STM对氢原子在硅烯上的吸附过程、吸附结构进行了全面深入的研究[27,28].

利用加热到2000 K的钨丝将通入真空中的氢气裂解成氢原子, 氢原子吸附于室温的硅烯上即可实现硅烯的氢化. 如果通入过量的氢气, 饱和的氢化硅烯会展现出完美的长程有序结构, 其周期大小与干净的硅烯(4×4)相同, 称为(4×4)-γ结构, 这与石墨烯氢化后得到的无序团簇结构截然不同, 说明氢原子在硅烯表面具有较高的化学反应活性. 高分辨的硅烯氢化结构显示, 氢化后每个单胞中有7个亮点原子, 构成两个不对称的半单胞(HUC), 其中一个HUC内有6个亮点, 而另一个HUC内只有中间一个亮点, 在有6个亮点的半原胞中, 紧邻的2个亮点间的距离为3.8 Å, 这与硅烯(1×1)周期相对应(图1(c), 图1(d)). 而在硅烯(4×4)-α的初始结构中, 每个单胞内有6个向上翘曲的硅原子, 2个半原胞是对称的(图1(a), 图1(b)). 此外, 氢化后的这种(4×4)-γ结构与氢化前的(4×4)-α结构存在特定的位置关系, 这两个单胞在平移之后并没有重叠在一起而是沿着Si—Si成键方向偏移了一个Si—Si键长的距离. 理论计算发现, 氢原子倾向于吸附在硅原子的顶位上, 因此, 如果从硅烯(4×4)-α相出发, 考虑氢原子优先吸附在翘曲向上的那些硅原子上, 并不能得到与实验相符的结果; 而如果从(4×4)-β相出发按照相同的思路就得到了与实验相符合的吸附构型. 由此我们认为, 在硅烯氢化的过程中伴随着一个由(4×4)-α相到(4×4)-β相的结构相变, 每一个氢原子都吸附于(4×4)-β相结构中向上翘曲的Si原子的上方. 这种吸附构型也可以进一步通过实验上观察到的两种镜像对称的(4×4)-γ畴进行证实. 硅烯(4×4)-α相氢化后转变成(4×4)-γ结构的过程中出现了对称性破缺的现象: 这种对称性破缺的现象将会导致氢化后的(4×4)-γ结构上存在两种不同的构型, 这两种构型呈镜像对称, 但这两种结构在进行180°反转和平移之后并不能完全重合, 而是存在一定的位移. 进一步说明硅烯(4×4)-α相氢化后实际上发生了(4×4)-α相到(4×4)-β相的结构转变. 通过计算,

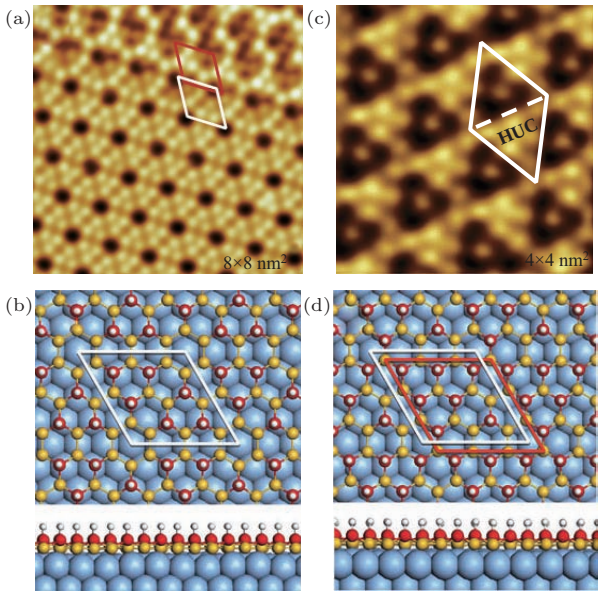


图1 (a) 硅烯(4×4)相的高分辨STM图, 白色菱形和红色菱形表示出(4×4)-α相与(4×4)-β相的位置关系; (c) 硅烯(4×4)相氢化后的高分辨STM图, 其中白色菱形标记出氢化后的单胞; (b) 和(d)分别为氢吸附的(4×4)-α相和(4×4)-β相的原子结构模型图(俯视图和侧视图), 其中黄色原子为向下翘曲的硅原子, 红色原子为向上翘曲的硅原子, 吸附在红色原子顶上的白色原子为氢原子[27]

Fig. 1. (a) A typical STM image of clean silicene-(4×4) phase. The white rhombus marks a (4×4)-α unit cell and the red rhombus is the metastable (4×4)-β unit cell. (b) Structural model of silicene-(4×4) phase. Each unit cell consists of six upper-buckled Si atoms and the two HUCs are mirror symmetric. (c) A STM image of the hydrogenated silicene-(4×4) phase. The white rhombus marks an apparent unit cell of the structure. There are six bright protrusions in one HUC and one protrusion in the other HUC. (d) The structural model of a hydrogen-terminated (4×4)-β phase. The white and red rhombuses correspond to the positions of apparent unit cells of (4×4)-α and (4×4)-β phases, respectively, which are shifted relatively[27].

硅烯 (4×4)-β 相氢化后 Si—Si 键长以及 Si—Si 键角都完全处于 sp^3 杂化的范围内. 氢原子的吸附作用使硅烯由 sp^2-sp^3 混合杂化转变为 sp^3 杂化, 导致硅原子的翘曲高度发生变化, 最终诱导硅烯氢化后出现由稳定相构型到亚稳相构型的结构转变.

理论计算表明, 氢原子倾向于吸附在硅烯 1×1 结构中向上翘曲的那套硅原子子格上. 仔细观察我们所给出的吸附构型, 7 个氢化的 Si 原子中有 6 个属于同一套 Si 原子子晶格, 而只有另一个是来自于另一套子晶格, 说明确实存在“子格吸附”的趋势. 在硅烯 (4×4)-α 相的结构模型, 6 个向上翘曲的硅原子分别属于两套不同的硅子格, 因此, 直接在这 6 个硅原子上吸附氢原子并不是一种最优的吸附构型.

与 (4×4) 相硅烯的氢化相似, 完全氢化的 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相硅烯也得到了有序的结构. 但是, 两种结构氢化后的表面有着非常明显的区别, 硅烯 (4×4) 相完全氢化得到的结构与原来的 (4×4) 周期相同, 而且表面呈现出较完美的长程有序性; 而 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相硅烯氢化后的表面上出现了一些密堆积的小亮点, 同时还有一些黑洞结构. 氢化后的高分辨 STM 图 (图 2) 上可以更加清楚地看到, 密堆积的小亮点形成一些面积较大的有序结构, 通过测量周期发现这些密堆积亮点的晶格周期约为 3.8 Å, 与硅烯 1×1 的晶格常数相同. 对氢化后的 STM 图进行快速傅里叶变换对应于 Si-(1×1) 信号的斑点, 进一步证实氢化后得到了硅烯的 (1×1) 结构.

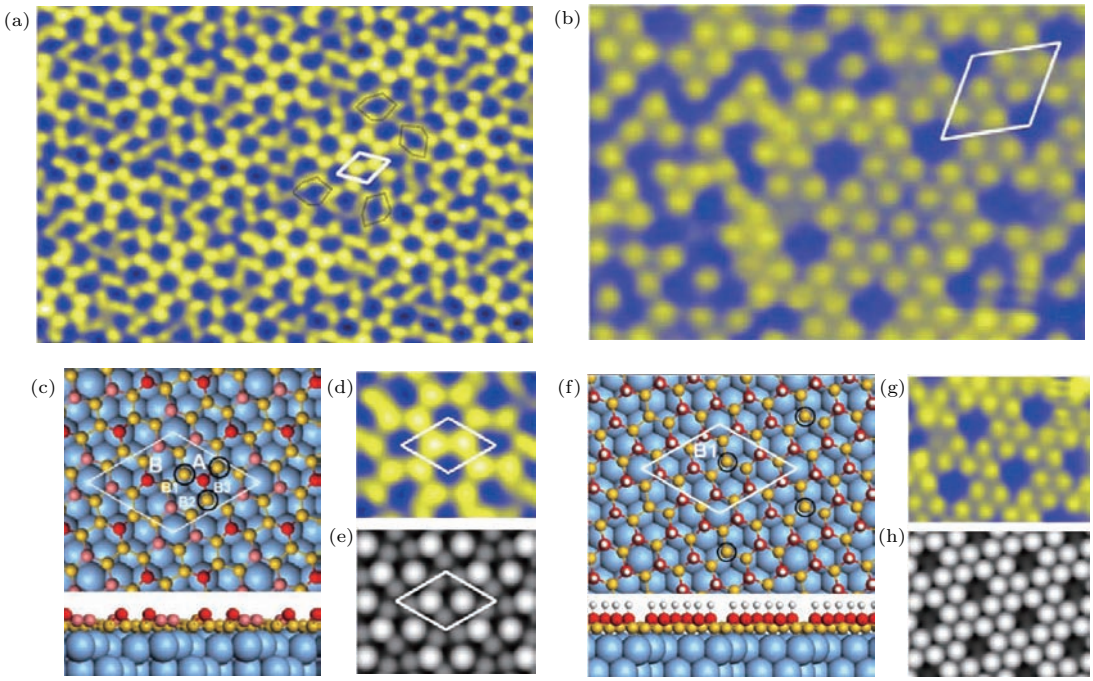


图 2 (a) 硅烯 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相的高分辨 STM 图; (b) 硅烯 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相氢化后的高分辨 STM 图; (c) 硅烯 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相的结构模型俯视图与侧视图; (d), (e) 硅烯 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相的实验 STM 图与模拟 STM 图; (f) 硅烯 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相氢化后的结构模型俯视图与侧视图; (g), (h) 硅烯 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相氢化后的实验 STM 图与模拟 STM 图 [28]

Fig. 2. (a) A typical STM image of the monolayer silicene $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ phase; (b) a typical STM image of the fully hydrogenated silicene $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ phase; (c) top and side views of the structural model of the silicene $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ phase; (d) high-resolution STM image shows a few complete honeycomb rings with $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ structure. The white rhombus represents the unit cell of the $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ phase; (e) simulated STM image of the monolayer silicene $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ phase; (f) top and side views of the structural model of the fully hydrogenated silicene $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ phase; (g), (h) experimental and simulated STM images of the fully hydrogenated silicene $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ phase [28].

硅烯 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相的结构一直存在较大的争议, 原因在于其 STM 图上除了有局域完美的 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 蜂窝状结构外, 还有一些看起来很无序、充满缺陷的区域. 那些完美的 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 结构可以通过已有的结构模型进行解释, 但是缺陷区域却无法理解. 氢化后的结

果揭示出了隐藏在$(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$大周期重构结构下连续而完整的硅烯-$(1\times 1)$晶格, 这说明硅烯$(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$相本质上是一种完整的硅烯薄膜, 而不是由硅烯碎片拼接而成. 此外, 这种完美的硅烯-(1×1)结构也可以进一步排除Si-Ag合金的可能性. 根据Jamgotchian等[7]给出的结构模型, 在硅烯$(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$相上那些看起来无序的区域其实是一些扭曲的六边形, 是由外延应力较大所引起的. 理论上预言的悬空状态下的硅烯完全氢化后可以得到硅烷, 对应于双边氢化的结构, 而我们实验中的硅烯薄膜生长在Ag(111)衬底上, 因此只能实现单边氢化, 所以得到的结构其实是一种半硅烷(half-silicane). 结合密度泛函理论(DFT)计算, 对氢化后的硅烯表面上存在的一些特征黑洞结构进行了详细分析, 进一步了解了硅烯$(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$相的氢化机理. 与$(4\times 4)$相的氢化相同, 氢原子也倾向于吸附在翘曲位置较高的硅原子上, 但是硅烯$(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$相的氢化能够得到相对较高的氢原子覆盖度(约为85.7%).

通过逐步退火对氢原子的脱附进行研究, 发现硅烯上的氢原子脱附温度明显低于氢原子在石墨烯上的脱附温度, 只要退火到450 K左右表面就会完全恢复, 说明硅烯的氢化是一个可逆过程, 硅烯可以在储氢方面有所应用.

3 硅烯的氧化

2015年, 国际上首次报道成功制成了基于硅烯的场效应管[16], 但是要做成能实际应用的器件仍然面临很多困难. 与石墨烯的惰性表面相比, 硅烯并不能长时间稳定存在于大气环境下, 因此非原位的输运测量非常困难. Padova等[29]通过X-射线衍射、拉曼及俄歇电子能谱研究发现多层硅烯薄膜可以在大气下保持24 h的稳定性而仅有最顶上几层被氧化. Molle小组[30]通过X-射线光电子能谱(XPS)研究发现虽然单层硅烯置于1000 L的氧气气氛下依然较为稳定, 但是只要暴露于大气3 min, 表面就开始被严重氧化, 暴露一天时间硅烯就被完全破坏了. 不过, Padova和Molle均发现在硅烯表面上覆盖Al_2O_3膜可以有效地保护硅烯不被氧化. 正是利用这一方法, Molle与Akinwande小组[16]合作制作出了硅烯场效应管器件, 使得硅烯的输运测量有了突破性的进展.

另外, 氧化也是除氢化以外常用的一种调控材料带隙的化学修饰方法. 浙江大学的Wang等[31]利用DFT计算深入地分析了在各种不同的成键构型下硅烯被氧化后的结构、热稳定性以及电子结构. 他们发现硅烯的氧化强烈地依赖于氧化条件. 在不同的氧化剂例如氧和羟基的作用下, 硅烯可以被部分甚至完全氧化, 而其电子态也将可以从零能隙调控至半金属、半导体甚至绝缘体态.

澳大利亚的Du等[32]通过STM及原位拉曼光谱研究发现了硅烯氧化对其能隙结构的调控. 他们分别在不同结构的硅烯表面上进行氧原子吸附研究, 发现不同的硅烯翘曲构型会导致氧原子的吸附高度不同. 对于(4×4)结构, 氧原子优先吸附于桥位并且与相邻的两个Si原子形成Si—O—Si键, 而对于$(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9°$和$(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$相, 氧原子则优先占据Si原子的顶位并与其形成Si—O键. 氧原子的吸附会对硅烯的电子态造成影响, 扫描隧道谱(STS)谱上可以观察到微弱的能隙信号. 对于(4×4), $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9°$和$(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$这三种不同的结构, 氧化之后的能隙分别为0.18, 0.9和0.22 eV. 但是由于这个能隙是将STM针尖放置于氧原子上方所测得的, 因此并不能由此得出该能隙是直接来源于氧化后的硅烯的结论. 于是他们进一步在吸附氧原子附近干净硅烯表面采集STS谱, 证明了吸附氧原子可以在其周围3 nm范围内引起硅烯产生能隙, 进而证明了氧原子吸附对硅烯电子结构的有效调制. 氧化对硅烯能隙和能带结构的调控作用随后也分别由角分辨光电子能谱(ARPES)和DFT结果得到了验证[33]. 在氧化之前, 硅烯表面可以观察到一个由Si和Ag的轨道杂化所形成的鞍形金属性的混合表面态, 鞍点位于费米面以下0.15 eV的位置. 该表面态在氧气通量达到600 L时开始逐渐消失, 与此同时, 一个非对称的能带开始出现, 其最高点位于−0.6 eV, 证实了氧化后能隙的出现, 如图3所示. 通过STM扫描可以发现, 此时的硅烯已经被完全氧化, 表面上的有序翘曲结构消失, 形成了无序的无定形氧化硅.

另外, 他们通过拉曼光谱研究发现, 虽然(4×4), $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9°$和$(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30°$这三种硅烯结构在氧环境中非常不稳定, 极易形成无定形氧化硅, 然而硅烯的另外一种结构, $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$相, 却显示出良好的大气稳定性.

$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ 结构可以在大气环境中存在 120 h 左右. 正是利用了硅烯的不同相化学稳定性存在差别这一特点, 他们首先在 (4×4) 硅烯上生长了硅烯 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ 单层, 然后通过氧化插层的方法将中间层 (4×4) 硅烯氧化, 从而得到了准非支撑的顶层 $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30°$ 硅烯, 成功地将硅烯从金属基底上剥离, 并且获得了准自由硅烯单层的原子结构像、电子能带结构以及声子特征谱等一系列极其重要的信息. 由于氧化硅烯层作为介电层阻碍了金属基底对上层硅烯层的电子掺杂, 准自由硅烯单层的狄拉克锥点向费米面移动了 0.07 eV. 同时由于面内拉应力释放, 准自由硅烯层拉曼 E_{2g} 特征峰发生显著移动. 这一发现为未来硅烯器件的研发提供了重要的科学和技术基础[34].

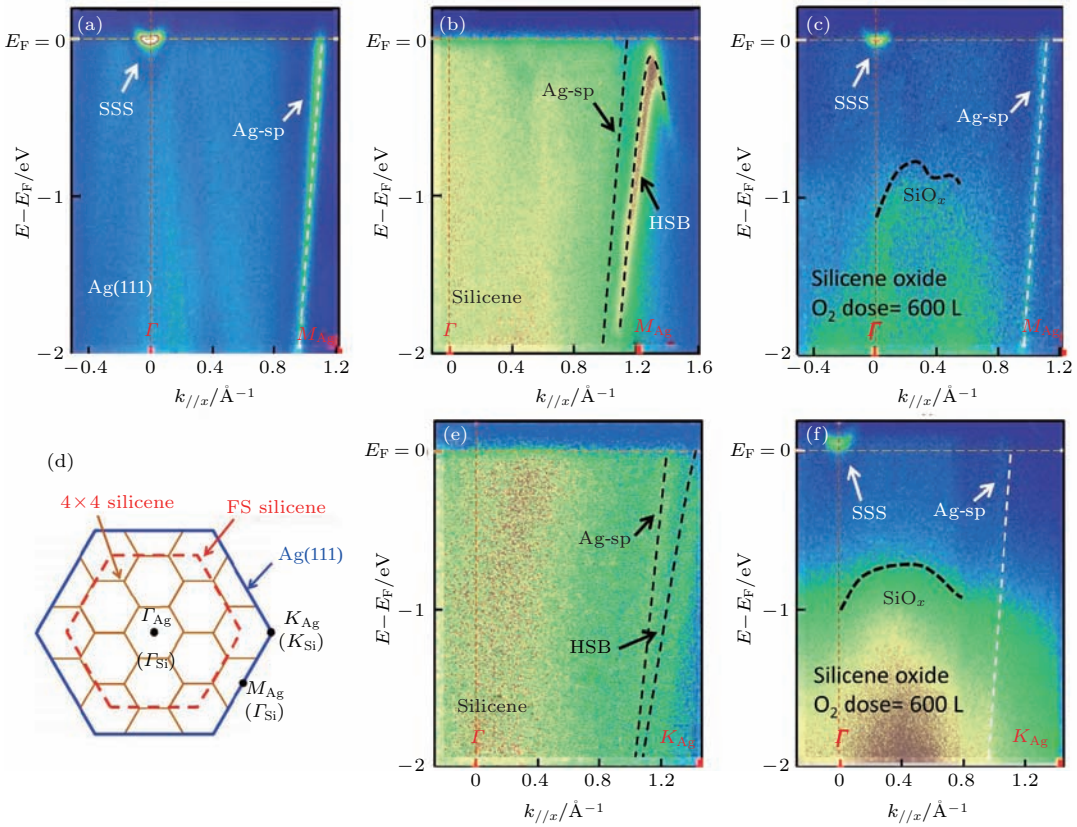


图 3 ARPES 测量得到的能带图 (a) 干净的 Ag(111) 表面的能带结构; (b), (e) Ag(111) 表面生长的硅烯 (4×4) 相的能带结构; (c), (f) 氧化后的硅烯 (4×4) 相的能带结构; (d) 布里渊区示意图[33]

Fig. 3. Energy vs. k dispersion measured by ARPES for (a) clean Ag(111) surface, (b), (e) (4×4) silicene grown on Ag(111), and (c), (f) oxidized silicene on Ag(111), respectively. SSS in (a) and (b) denotes the Shockley surface state. HSB in (b) denotes the hybrid surface band. (d) Schematic diagram of the Brillouin zone for (4×4) silicene grown on Ag(111)[33].

4 硅烯的氯化

卤素原子包括 F, Cl, Br, I 具有较高的电子亲和能、超高的化学反应活性以及强氧化性, 通常也被用来对材料进行功能化修饰. Gao 等[35]计算了硅烯卤化的结构及电子性质, 发现硅烯卤化后也可以形成类似于硅烷的结构, 所有结构的形成能均为负值, 因此这些结构都非常稳定, 有望在实验上制备出来. 硅烯卤化后也会打开能隙, 但是能隙值比硅烷小, 从氟化硅烯 (F-silicene) 到碘化硅烯 (I-silicene), 能隙先增大后减小, 这主要是 Si—Si 键键能与 Si—X 键键能相互竞争的结果. 由于 F-silicene (E_g = 1.469 eV) 与 I-silicene (E_g = 1.194 eV) 的能隙值与常规场效应晶体管通道材料如 GaAs (E_g = 1.4 eV) 和体相 Si (E_g = 1.1 eV) 的能隙值相近, 因此他们认为这两种材料将是制作场效应管通道的理想候选材料. 中国科学院物理研究所的 Fu 等[36]也通过计算研究了卤化对硅烯电子性质的调制. 计算结果发现, 由于硅和卤族元素的轨道杂化, 增加了自旋轨道耦

合的能力. 通过施加双向拉伸应力, 可以实现卤化硅体系的费米能级处的 s^- 和 p_{xy} 能带顺序发生反转, 从而将卤化硅体系从普通绝缘体变成有着较大自旋轨道耦合能隙的拓扑绝缘体材料. 以碘化硅材料为例, 施加约为2.5%大小的拉伸应力, 就能使其转变为具有0.5 eV拓扑能隙的二维拓扑绝缘体, 为实现室温量子自旋霍尔效应提供了又一种新的材料.

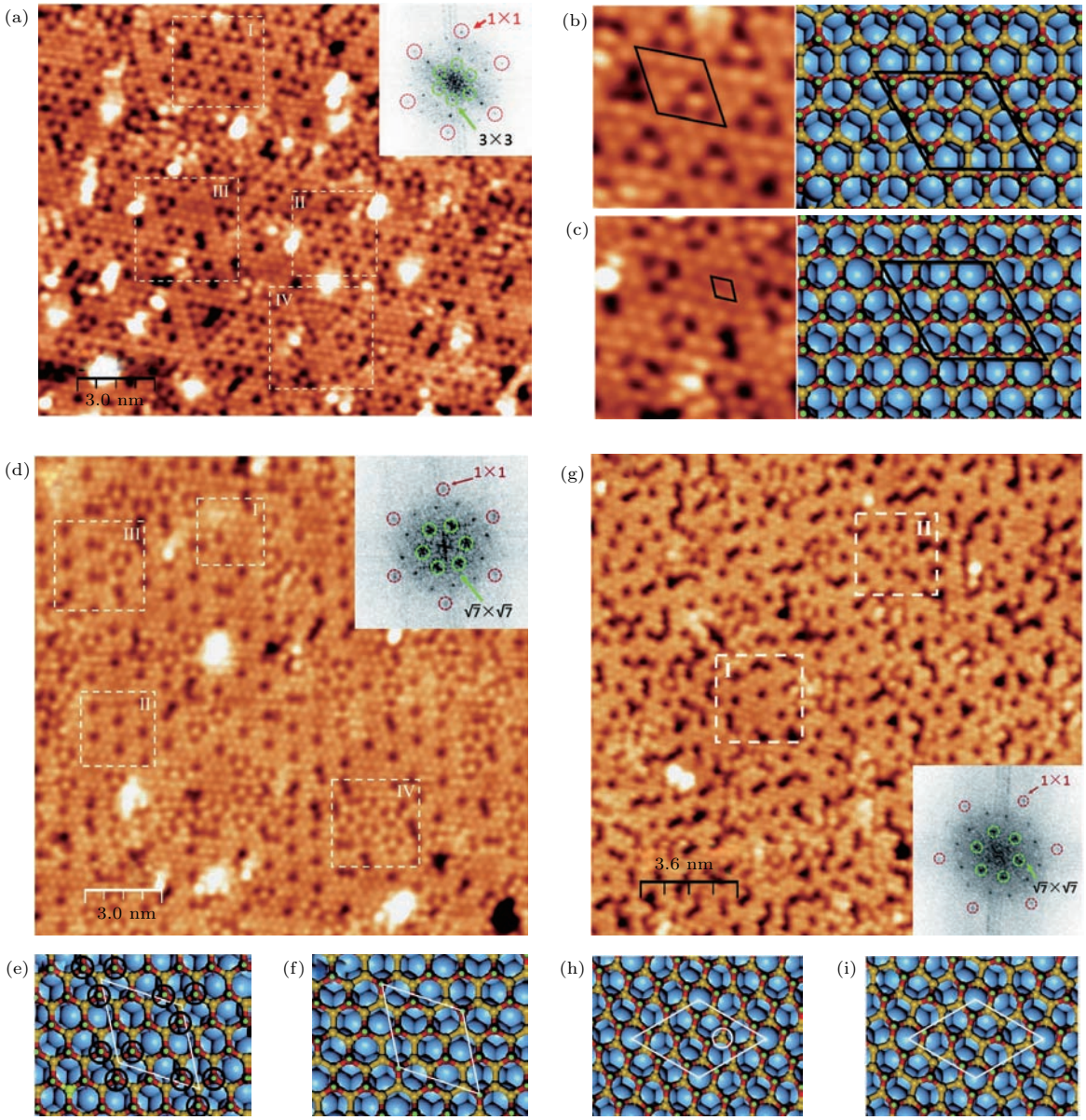


图 4 (a) 硅烯 (4×4) 相氯化后的STM图, 其中右上角为该STM图的傅里叶变换图; (b), (c) 分别为硅烯 (4×4) 相氯化后形成的 (4×4) 结构和 (1×1) 结构的模型图; (d) 硅烯 $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9°$ 相氯化后的STM图, 其中右上角为该STM图的傅里叶变换图; (e), (f) 硅烯 $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9°$ 相氯化后形成的 (1×1) 结构的模型图; (g) 硅烯 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30°$ 相氯化后的STM图, 其中右上角为该STM图的傅里叶变换图; (h), (i) 硅烯 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30°$ 相氯化后形成的 (1×1) 结构的模型图[37]

Fig. 4. (a) A typical STM topographic image of fully chlorinated (4×4) phase. The inset is the FFT pattern of the STM image. The spots marked by red (green) circles are 1×1 (3×3) spots. (b), (c) Zoom in images of areas I and III marked in Fig. 4 (a) and the corresponding structure models. (d) A typical STM image of the $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9°$ phase after fully chlorinated. (e) Model of fully chlorinated silicene (1×1) structure, with black circles corresponding to possible defect sites. (f) Model of trimer defects arranged in a $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ pattern (with respect to the silicene (1×1)). (g) A typical STM image of chlorinated silicene $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30°$. The areas marked as rectangles I and II includes typical monomer and trimer defects, respectively. (h) Model of fully chlorinated silicene (1×1) lattice. (i) Model of trimer defect lattice after chlorination[37].

之前我们通过在硅烯表面吸附氢原子, 实现了单层硅烯的饱和氢化. 在此基础之上, 我们又对单层硅烯进行了吸氯的实验, 系统地研究了 Ag(111) 上包括 (4×4), $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ 和 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 三种不同结构在氯化之后的变化情况 [37]. 利用加热到 2000 K 的钨丝将通入真空中的氯气裂解成氯原子, 然后氯原子吸附到处于室温的硅烯上. 在通入的氯原子较少时, 氯原子仅仅吸附于翘曲较高的硅原子上方, 而不会改变硅烯的翘曲结构. 但是当通入的氯原子逐渐增多, 硅烯的翘曲结构将发生变化, 并形成新的超结构. 对于 (4×4) 结构, 在氯化之后呈现出两种不同的有序结构. 其中一种结构表现为每个单胞中有 7 个亮点原子, 构成两个不对称的 HUC, 其中一个 HUC 内有 6 个亮点, 而另一个 HUC 内只有中间一个亮点. 这与 (4×4) 结构的氢化结果完全相同, 因此我们用同样的吸附机理来对它进行解释, 也就是在硅烯氯化的过程中发生了一个由 (4×4)-α 相到 (4×4)-β 相的结构相变, 每一个氯原子都吸附于 (4×4)-β 相结构中向上翘曲的 Si 原子的上方. 这种吸附构型同样可以观察到两种镜像对称的 (4×4) 畴. 另外一种结构表现为一些密堆积结构的三角形畴, 通过测量周期发现这些密堆积亮点的晶格周期约为 3.8 Å, 与硅烯 (1×1) 的晶格常数相同. 对其进行快速傅里叶变换对应于 Si-(1×1) 信号的斑点, 进一步证实氯化后得到了硅烯的 (1×1) 结构, 每一个氯原子都吸附于硅烯的 (1×1) 结构中向上翘曲的子晶格上方. 这种三角形畴同样也存在两个互为镜像对称的结构 (图 4 (a)—(c)).

同样对 $(\sqrt{13}\times\sqrt{13})R13.9^\circ$ 和 $(2\sqrt{3}\times2\sqrt{3})R30^\circ$ 相进行吸氯实验之后发现, 这两种相在饱和氯化之后都会转化为密堆积形的 (1×1) 结构, 也就是说这两种该结构在吸氯过程中都伴随着一个翘曲结构向 (1×1) 的转化 (图 4 (d)—(i)). 虽然由于应力的存在, 这两种相在氯化之后仍然存在较多的缺陷, 但是氯化之后得到的 (1×1) 结构充分说明了这两种相的本质都是一种蜂窝状单层硅烯, 所不同的只是翘曲原子的排列方式.

5 硅烯的其他化学修饰方法

除了氢化、氧化及卤化可以调控硅烯的带隙外, 2012 年, 美国莱特州立大学的 Osborn 和 Farajian [38] 通过计算发现硅烯锂化后也会打开一个带隙, 而且这是一种新型的调控硅烯带隙的方法. 计算结果表明 Li 原子会优先吸附在硅烯上翘曲较低的硅原子上, 这与石墨烯的锂化相同, 但与硅烯的氢化不同, 氢原子是优先吸附在翘曲较高的硅原子上. 完全锂化的硅烯 (silicel) 可以像硅烷一样稳定存在, Li 原子的吸附能为 2.394 eV/atom, 打开的带隙为 0.368 eV, 相比之下, 石墨烯锂化后依然还是金属. 此外, 他们发现硅烯锂化后可以实现将稳定的硅烯基材料分离出来, 这对于硅烯的物性测量及其他纳米器件应用有极大的帮助. 但是 Si—O 键比 Si—Li 键更强, 因此实际应用时需要在这种材料上盖上保护层防止氧化问题.

2013 年, 比利时安特卫普大学的 Peeters 等 [39] 计算了硅烯表面上碱金属原子、碱土金属原子、3d 过渡族原子的化学吸附问题, 发现与石墨烯相比, 硅烯的低翘曲结构使其具有较高的化学反应活性, 所有金属原子与硅烯表面的相互作用都非常强, 碱金属和碱土金属的结合能为 1—3 eV, 而过渡金属原子有更大结合能 3—7 eV, 且金属原子吸附后都会出现向硅烯掺杂电子的情况, 因此硅烯表现出金属性. 他们通过扩散路径分析发现, 金属原子在硅烯上的迁移扩散比在石墨烯更加困难, 需要克服更高的势垒. 碱金属原子 Li, Na 和 K 会优先吸附在硅烯的空位上而不会出现任何晶格扭曲. 碱土金属原子 Be, Mg 和 Ca 的吸附会将硅烯转变为窄带隙的半导体, 且在硅烯上的吸附行为与在石墨烯上完全不同. 对于过渡族原子 Ti, V, Cr, Mn 等, 由于半满的 d 轨道作用, 这些金属原子的吸附表现出多样的结构、电子性质与磁性, 对于不同的原子类型与原子半径, 体系会表现出金属、半金属或半导体行为. 此外, Peeters 小组还计算了 B, N, Al 和 P 原子对硅烯的化学修饰问题. 他们发现 B, N, Al 和 P 原子在硅烯表面上的最优吸附位分别为谷位 (valley)、桥位 (bridge)、谷位 (valley) 和顶位 (hill). B, N 和 P 原子会与硅烯衬底之间有很强的成键作用, 不仅会附着在硅烯表面上, 而且会渗透入硅烯晶格内, 相比之下 Al 原子则成键较弱, 而这些原子在石墨烯表面的吸附通常依赖于缺陷及畴界, 这与硅烯有很大差别. 对于 B, N 和 P 原子, 无论是直接吸附还是替位取代都会从硅烯获得电子, 而 Al 原子则会对硅烯形成 n 型掺杂的效果.

2015 年, 浙江大学的 Pi 等 [40,41] 计算了 B 原子和 P 原子对氢化后的硅烯的掺杂作用. 理论研究表

明, 悬空状态下的硅烯氢化后会打开一个较大的能隙, 实现半金属到绝缘体的转变, 因此掺杂就成为对氢化后的硅烯进行能带调控的一个非常有效的手段. 在DFT的框架之下, 他们计算了B原子和P原子掺杂后的氢化硅烯的能带结构. 计算发现, 当B原子和P原子的掺杂密度在1.4%—12.5%范围内时, 氢化后的硅烯能够实现从非直接带隙半导体到直接带隙半导体的转变. 而这一特性将更有利于硅烯在太阳能电池以及发光器件等方面的应用.

通过第一性原理的计算, 清华大学的Zheng等[42]发现, Fe原子和Cr原子的掺杂能使硅烯产生磁性. 他们将硅烯的(4×4)单胞中的一个硅原子替换为一个Fe原子或者一个Cr原子, 形成一个掺杂浓度为3.2%的掺杂硅烯. 由于硅烯独特的翘曲结构, 进行原子替换之后会形成两种不同的结构: 一种是掺杂原子位于硅平面之下, 称为Fe-I (Cr-I); 另外一种是掺杂原子位于硅平面之上, 称为Fe-II(Cr-II). 对于Fe-I(Cr-I), 其磁矩与外加电场之间为近似线性的关系. 但是对于Fe-II, 在外加电场的作用下却表现出非常明显的开关效应, 预示着磁性硅烯在电磁器件方面的潜在应用价值.

对于金属原子对硅烯能带的修饰作用, 虽然理论上已有较多的讨论, 但是实验上的进展还相对较少. Molle等[30]通过XPS研究了以Ag(111)为基底的硅烯薄膜在覆盖了铝薄膜之后, Si的2p峰发生了红移, 说明硅和铝之间存在着轨道杂化. 相反, Friedlein等[43]研究了以$ZrB_2(0001)$为基底的硅烯薄膜在覆盖了铝薄膜之后并没有发现Si的2p峰存在明显移动, 表明硅和铝之间并不存在较强的相互作用. 进一步, 该小组又利用APRES和低能量电子衍射研究了$ZrB_2(0001)$表面的硅烯薄膜在覆盖了不同厚度的K原子之后原子结构和能带结构发生的变化[44]. 他们发现, K原子的吸附并不能改变硅烯原有的$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$结构, 但是在能带结构方面, 一个新的能带"X5"出现在点. 该能带是由K原子的电荷转移至硅烯的空带上产生的, 进而导致了π能带向更高能量处的移动以及Zr原子与Si原子之间更强的轨道杂化作用.

超卤素(superhalogen)是电子亲和能(electron affinity)比Cl还要高的一类基团或分子, 与卤素元素相比, 超卤素表现出电负性更大、结构更丰富、性质更新颖等更加丰富的特征. 在当前所有超卤素中, Mn_xCl_y是磁性超卤素中非常特殊的一类. 由于Mn_xCl_y具有较高的电子亲和能以及本征磁性, 因此非常适合于对材料进行功能化修饰. 2014年, 北京大学王前教授课题组采用磁性超卤素$MnCl_3$替代传统的卤素原子对硅烯进行功能化修饰, 并对$MnCl_3$的最优吸附位及不同覆盖度下硅烯的结构及电子性质变化进行研究, 发现单个$MnCl_3$会优先吸附在硅烯的空位上, Mn原子和其中两个Cl原子与Si原子成键, 得到四重配位构型的Mn. $MnCl_3$的吸附作用会使硅烯由零能隙的半金属转变成磁性半导体, 能隙大小可以通过改变$MnCl_3$的覆盖度或者是将$MnCl_3$与Cl共吸附来进行调控[45].

以上所有这些不同原子的吸附行为均表明硅烯表面的化学反应活性很高, 通过化学修饰或者替位掺杂等化学功能化方法可以有效地调控硅烯的结构及电子性质.

6 总结与展望

硅烯是一种二维狄拉克费米子材料, 具有超薄单原子层厚度, 载流子迁移率高, 是设计高速电子器件的一种理想材料. 但是, 硅烯是一种零能隙的半金属, 导带和价带形成锥形结构并相交于布里渊区中的K点. 由于能隙为零, 利用纯硅烯做通道的器件无法实现一个有效的"关"态, 不利于场效应晶体管中逻辑器件的应用. 因此, 在不破坏硅烯本身优异物性, 如超高载流子迁移率的前提下, 调控硅烯的能带结构从而打开带隙就成为当前一个非常重要的课题. 化学功能化是调控二维材料的结构和电子性质的一种有效方法. 最近几年, 人们在硅烯的化学功能化方面做出了一系列卓有成效的工作, 在不破坏硅烯本身优异物性, 对硅烯的能带结构进行了调控并且打开了带隙, 同时也起到了钝化硅烯表面的作用, 为硅烯的进一步器件化应用扫清了疑惑. 然而硅烯器件的研究工作还只是刚刚展开, 还有大量的物理问题需要去探索. 可以期望在不久的将来, 硅烯的研究发展会成为不逊色于石墨烯的研究领域.

参考文献

[1] Guzmán-Verri G G, Lew Yan Voon L C 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075131

[2] Cahangirov S, Topsakal M, Aktürk E, Şahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804

[3] Liu C C, Feng W, Yao Y G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 076802
[4] Vogt P, de Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
[5] Feng B J, Ding Z J, Meng S, Yao Y G, He X Y, Cheng P, Chen L, Wu K H 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
[6] Lin C L, Arafune R, Kawahara K, Tsukahara N, Minamitani E, Kim Y, Takagi N, Kawai M 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 045802
[7] Jamgotchian H, Colignon Y, Hamzaoui N, Ealet B, Hoarau J Y, Aufray B, Bibérian J P 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 172001
[8] Enriquez H, Vizzini S, Kara A, Lalmi B, Oughaddou H 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 314211
[9] Gou J, Zhong Q, Sheng S X, Li W B, Cheng P, Li H, Chen L, Wu K H 2016 *2D Mater.* **3** 045005
[10] Zhu F F, Chen W J, Xu Y, Gao C L, Guan D D, Liu C H, Qian D, Zhang S C, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 1020
[11] Li K L, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotech.* **9** 372
[12] Feng B J, Zhang J, Zhong Q, Li W, Li S, Li H, Wu K 2016 *Nat. Chem.* **8** 563
[13] Chen L, Liu C C, Feng B J, He X Y, Cheng P, Ding Z J, Meng S, Yao Y G, Wu K H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 056804
[14] Chen J, Du Y, Li Z, Li W B, Feng B J, Qiu J L, Cheng P, Dou S X, Chen L, Wu K H 2015 *Sci. Rep.* **5** 13590
[15] Zhuang J C, Xu X, Du Y, Wu K H, Chen L, Hao W, Dou S X 2015 *Phys. Rev. B* **91** 161409
[16] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, Grazianetti C, Fanciulli M, Dubey M, Molle A, Akinwande D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 227
[17] Tsai W F, Huang C Y, Chang T, Lin R H, Jeng H T, Bansil A 2013 *Nat. Commun.* **4** 1500
[18] Ezawa M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 055502
[19] Ezawa M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 026603
[20] Tabert C J, Nicol E J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 197402
[21] Pan H, Li Z, Liu C C, Zhu G, Qiao Z, Yao Y G 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 106802
[22] Sofo J O, Chaudhari A S, Barber G D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153401
[23] Lebègue S, Klintenberg M, Eriksson O, Katsnelson M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245117
[24] Voon L C L Y, Sandberg E, Aga R S, Farajian A A 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 163114
[25] Houssa M, Scalise E, Sankaran K, Pourtois G, Afanas'ev V V, Stesmans A 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 223107
[26] Zhang P, Li X D, Hu C H, Wu S Q, Zhu Z Z 2012 *Phys. Lett. A* **376** 1230
[27] Qiu J L, Fu H X, Xu Y, Oreshkin A I, Shao T N, Li H, Meng S, Chen L, Wu K H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 126101
[28] Qiu J L, Fu H X, Xu Y, Zhong Q, Meng S, Li H, Chen L, Wu K H 2015 *ACS Nano* **9** 11192
[29] Padova P D, Ottaviani C, Quaresima C, Olivieri B, Imperatori P, Salomon E, Angot T, Quagliano L, Romano C, Vona A, Muniz-Miranda M, Generosi A, Paci B, Lay G L 2014 *2D Mater.* **1** 021003
[30] Molle A, Grazianetti C, Chiappe D, Cinquanta E, Cianci E, Tallarida G, Fanciulli M 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4340
[31] Wang R, Pi X, Ni Z, Liu Y, Lin S, Xu M, Yang D 2013 *Sci. Rep.* **3** 3507
[32] Du Y, Zhuang J, Liu H, Xu X, Eilers S, Wu K, Cheng P, Zhao J, Pi X, See K W, Peleckis G, Wang X, Dou S X 2014 *ACS Nano* **8** 10019
[33] Xu X, Zhuang J C, Du Y, Feng H F, Zhang N, Liu C, Lei T, Wang J, Spencer M, Morishita T, Wang X L, Dou S X 2014 *Sci. Rep.* **4** 7543
[34] Du Y, Zhuang J C, Wang J, Li Z, Liu H S, Zhao J J, Xu X, Feng H F, Chen L, Wu K H, Wang X L, Dou S X 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600067
[35] Gao N, Zheng W T, Jiang Q 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 257
[36] Fu H X, Ren J, Chen L, Si C, Qiu J L, Li W B, Zhang J, Sun J T, Li H, Wu K H, Duan W H, Meng S 2016 *Euro Phys. Lett.* **113** 67003
[37] Li W B, Sheng S X, Chen J, Cheng P, Chen L, Wu K H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 155410
[38] Osborn T H, Farajian A A 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 22916
[39] Sivek J, Sahin H, Partoens B, Peeters F M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 085444
[40] Pi X D, Ni Z Y, Liu Y, Ruan Z, Xu M, Yang D 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 4146
[41] Wang R, Xu M S, Pi X D 2015 *Chin. Phys. B* **24** 086807
[42] Zheng R, Lin X, Ni J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 092410
[43] Friedlein R, van Bui H, Wiggers F B, Yamada-Takamura Y, Kovalgin A Y, de Jong M P 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 204705
[44] Friedlein R, Fleurence A, Sadowski J T, Yamada-Takamura Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 221603
[45] Zhao T, Zhang S, Wang Q, Kawazoe Y, Jena P 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 22979

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

Chemical functionalization of silicene*

Yang Shuo Cheng Peng† Chen Lan Wu Ke-Hui

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 6 September 2017; revised manuscript received 10 October 2017)

Abstract

Silicene exhibits extraordinary physical properties especially Dirac fermion characteristics. However, the zero-gap band structure of silicene hinders its applications in nanoelectronic and optoelectronic devices. It is thus desirable to open a finite band gap in silicene. Chemical functionalization is a commonly used method to tailor the structures and electronic properties of two-dimensional materials. In this paper we review the recent 3-year progress of silicene, including its hydrogenation, oxidization, halogenation, and other methods to modify silicene.

Keywords: silicene, two-dimensional system, Dirac fermion, chemical functionalization

PACS: 68.37.–d, 68.37.Ef, 81.05.–t, 81.07.–b **DOI:** 10.7498/aps.66.216805

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674368).

† Corresponding author. E-mail: pcheng@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

多端口石墨烯系统中的非局域电阻

王孜博　江华　谢心澄

Nonlocal resistance in multi-terminal graphene system

Wang Zi-Bo　Jiang Hua　Xie Xin-Cheng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 217201 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.217201
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217201
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

$Al_{0.6}Ga_{0.4}N/GaN/Al_{0.3}Ga_{0.7}N/Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ 量子阱中的 Rashba 自旋劈裂
Rashba spin splitting in the $Al_{.6}Ga_{0.4}N/GaN/Al_{0.3}Ga_{0.7}N/Al_{0.6}Ga_{0.4}N$ quantum well
物理学报.2016, 65(9): 097101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.097101

金属表面 Rashba 自旋轨道耦合作用研究进展
Recent progress in Rashba spin orbit coupling on metal surface
物理学报.2015, 64(18): 187103　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187103

自旋轨道耦合作用下石墨烯 pn 结的电子输运性质
Electronic transport properties of graphene pn junctions with spin-orbit coupling
物理学报.2015, 64(9): 097201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097201

栅极电势对强光场下石墨烯场效应管中电子隧穿的影响
The influence of gate voltage on electron transport in the graphene field-effect transistor under strong laser field
物理学报.2012, 61(17): 177202　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177202

锯齿型石墨纳米带叠层复合结的电子输运
Electronic transport in hybrid contact of doubly-stacked zigzag graphene nanoribbons
物理学报.2012, 61(7): 077201　http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.077201

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

多端口石墨烯系统中的非局域电阻*

王孜博[1)2)] 江华[3)4)†] 谢心澄[5)6)]

1) (中国工程物理研究院微系统与太赫兹研究中心, 成都 610200)

2) (中国工程物理研究院电子工程研究所, 绵阳 621999)

3) (苏州大学物理与光电能源学部, 苏州 215006)

4) (苏州大学高等研究院, 苏州 215006)

5) (北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871)

6) (量子物质协同创新中心, 北京 100871)

(2017 年 9 月 21 日收到; 2017 年 10 月 7 日收到修改稿)

非局域测量方法由于其能够间接探测某些难以直接俘获的非平庸物理机理, 近年来已逐渐成为凝聚态物理的研究热点之一. 最近的实验在H形多端口石墨烯样品中发现了巨大的非局域电阻信号. 在排除了经典欧姆、边缘态等可能的输运形式后, 人们倾向于认为这类非局域电阻是由多端石墨烯系统中存在的自旋霍尔效益或谷霍尔效应所导致. 借助于非平衡格林函数输运计算, 目前的理论可以在同样的多端石墨烯体系中得到部分与实验符合较好的数值模拟结果. 针对实验中发现的某些难以理解的、甚至与经典理论相矛盾的非局域电阻性质, 例如非局域电阻相比局域电阻在偏离电中性点时的迅速衰减、出现在能隙中的非局域电阻峰值等, 目前的理论研究取得了一定的进展, 但对这些奇异现象的理解仍存在较大的争议. 本综述详细回顾了多端口石墨烯体系中非局域电阻的相关实验, 并针对性地介绍与之配套的理论进展及对未来研究的展望.

关键词: 非局域电阻, 石墨烯, 自旋霍尔效应, 谷霍尔效应

PACS: 72.80.Vp, 71.70.Ej, 85.35.–p **DOI:** 10.7498/aps.66.217201

1 引 言

非局域测量方法特指在电流流经区域以外对电压信号的测量, 并以非局域电阻的形式体现. 一种产生非局域电阻的方法是使得电流路径不同于经典的欧姆方式[1−3]. 例如, 在量子霍尔效应中, 电流可以在样品表面输运而体区域保持绝缘[4]. 另一种获得非局域电阻信号的方法是引入除电荷以外的其他自由度, 例如自旋. 这时的自旋流会由于自旋轨道耦合相互作用而偏离外场所引导的方向. 由于非局域电阻通常起源于某些难以直接探测的非平庸物理相互作用, 所以非局域测量现在已经成为一种用来在新材料中观测某些电磁学现象的强有力工具, 并在多端口石墨烯体系中得到广泛的应用[5−10].

目前, 已经在含如下三种效应的多端石墨烯体系中实验观测到非局域电阻.

1) 自旋霍尔效应 (spin Hall effect, SHE). SHE是一种由自旋轨道耦合导致的、使得电流在流过样品时在其垂直方向产生自旋流的输运现象[11−17]. 由于只有自旋而不是电荷在自旋输运中积累, 且石墨烯的自旋轨道耦合强度非常小, 以至难以直接在石墨烯中观测到SHE. 借助于非局域测量方法, 人们可以在外加垂直电场或磁场的单层石墨烯、氢掺杂的石墨烯等多端H形样品的狄拉克点或电中性点 (charge neutral point, CNP) 处观测到一个巨大的非局域电阻峰值[5,6]. 在排除了经典欧姆输运等

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB921102, 2014CB920901)、国家自然科学基金 (批准号: 11704348, 11374219, 11534001, 11404300) 和科学挑战计划 (批准号: TZ2016003-1) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianghuaphy@suda.edu.cnc

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

方式后, 基本可以确定自旋轨道耦合机理的存在. 最近的理论研究还发现, 对非局域电阻峰值的贡献不仅取决于SHE, 经典的准弹道输运、准扩散输运、甚至无序吸附形式等都可能会对非局域电阻的性质产生重要的影响, 其贡献可比甚至超过SHE本身[18,19]. 因此, 如何能够在实验中进一步压制这些干扰源而得到纯的完全由SHE诱导的非局域电阻非常值得深入思考.

2) 塞曼自旋霍尔效应(Zeeman spin Hall effect, ZSHE). ZSHE类似SHE, 区别在于ZSHE通过外磁场打开自旋简并而不是自旋轨道耦合来产生自旋流[5,20–23]. 实验发现, 相比于零磁场, 外加垂直磁场的石墨烯样品可以测到一个远大于前者的非局域电阻[5], 这意味着此时的非局域电阻极有可能是由ZSHE诱导的.

3) 谷霍尔效应(valley Hall effect, VHE). 在打破空间反演对称性的石墨烯中, 谷指标可以起到类似自旋在SHE中的作用[24]. 最近人们在与衬底公度的石墨烯和外加偏压的双层石墨烯样品的CNP附近同样观测到了巨大的非局域电阻[7–9]. 但是由于此时的石墨烯在CNP处打开能隙, 这意味着这些巨大的非局域电阻出现在了能带的带隙中, 这是极其令人费解的现象[25,26]. 在排除了SHE、边缘态输运及热输运等机理的可能后, 人们倾向于认为这个非局域电阻信号可能是由VHE导致的. 目前, 对于打开能隙的石墨烯中的谷电流探测缺乏直接的实验证据, 因而人们非常希望通过这个可能由VHE诱导的非局域电阻来判断VHE的存在性.

综合来看, 对于多端石墨烯样品中的非局域电阻, 目前的研究不仅缺乏对其物理性质的深入理解, 甚至对其产生机理本身仍存在较大的争议. 本综述按照SHE, ZSHE和VHE的顺序详细地介绍相关的多端口石墨烯非局域电阻实验以及与之对应的理论和数值分析, 希望能够帮助科研工作者了解目前非局域电阻研究的前沿进展, 并对未来的非局域电阻研究起到帮助作用.

2 SHE在石墨烯体系中诱导的非局域电阻

SHE是一种由自旋轨道耦合导致的、使得自旋非极化的电流在流过样品时在其垂直方向产生自旋流或者垂直边界产生自旋积累的输运现象[11–17]. 这里的自旋轨道耦合是一种粒子自旋和“磁场”的相互作用, 有趣的是, 这个“磁场”并非真实存在而是由粒子相对周围电场的运动而导致. 因此, 不同于传统霍尔效应, 实现SHE不需要外加破坏时间反演对称性的磁场.

为了定义电荷流通过SHE产生自旋流的强弱, 一般使用自旋霍尔角$\theta_{\rm sH}$的概念, 即产生的自旋流与原电荷流的比值. 如图1 (a)的四端系统所示, 由端口1入射电荷流大小为$I_1 = I_\uparrow + I_\downarrow \neq 0$且自旋流大小为$I_{\rm s1} = I_\uparrow - I_\downarrow = 0$的电流, SHE导致端口2, 3产生电荷流大小为0而自旋流大小为$I_{\rm s2} = I_\uparrow + I_\downarrow \neq 0$的纯自旋流. 则自旋霍尔角定义为

$$\theta_{\rm sH} = \frac{I_{\rm s2}}{I_1}. \tag{1}$$

进一步地, (1)式可以利用电导的定义改写为

$$\theta_{\rm sH} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}}, \tag{2}$$

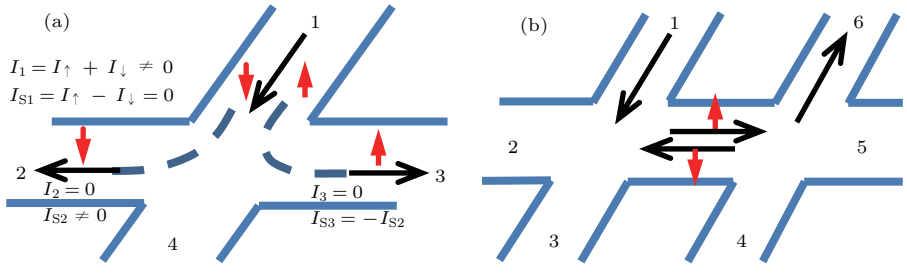


图1 SHE诱导非局域电阻示意图(红色箭头代表自旋指向) (a) 四端体系中, 由于SHE, 电荷流I_1转化为电荷为0的自旋流$I_{\rm s2}$; (b) 六端体系中一个完整的由电荷流经SHE和ISHE转化为远端非局域电荷流的示意图

Fig. 1. The schematic diagram for the nonlocal resistance induced by the SHE: (a) In a four-terminal system, the charge current I_1 can be converted to charge mediated spin current $I_{\rm s2}$ due to the SHE; (b) in a six-terminal system, the charge current is converted to a nonlocal one in a remote region due to the SHE and the ISHE in turn. The arrows colored by red indicate the spin directions.

其中 σ_{xy} 是自旋霍尔电导, σ_{xx} 是纵向电导. 由于 Landauer-Buttiker 公式可以直接给出电导表达式, 所以 (2) 式更利于理论计算.

类似于 SHE, 入射的纯自旋流还可以通过逆自旋霍尔效应 (inverse spin Hall effect, ISHE) 转化为垂直方向的电荷流 [27−29]. 在一个如图 1 (b) 所示的六端系统中, 端口 1 的入射电流 I_1 通过 SHE 首先产生在端口 2 和 5 方向输运的自旋流, 这个自旋流随后通过 ISHE 可以在端口 3 和 4 方向重新产生电荷流. 这意味着可以在端口 3 和 4 测到一个非局域电压 $V_{\rm NL} = V_6 - V_4$ 和非局域电阻 $R_{\rm NL} = V_{\rm NL}/I_1$. 由于自旋流不带电, 其通常难以直接测量. 而通过探测 $V_{\rm NL}$ 和 $R_{\rm NL}$ 等非局域信号, 可以在实验上方便地确认 SHE 的产生. 由于纯净的石墨烯材料中自旋轨道耦合强度非常小, 通常难以观测到本征石墨烯中的 SHE. 目前, 非局域电阻实验通常试图通过掺杂金、银、铜等重金属以增强石墨烯的自旋轨道耦合强度 [30]. 同时, 也有文献表明元素质量小的氢掺杂也可以增强石墨烯中的自旋轨道耦合 [6].

2.1 SHE 对非局域电阻性质的影响

借助于非局域电阻的测量, 实验上可以在 H 形石墨烯样品的狄拉克点处观测到一个巨大的非局域电阻 $R_{\rm NL}$. Abanin 等 [31] 发展了一套理论, 能够非常好地解释这个非局域电阻的起源. 更重要的是, 他们还给出了一个非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 和局域电阻 $R_{\rm L}$ 的简单关系式: $R_{\rm NL} \propto \sigma_{xy}^2 R_{\rm L}^3$. 然而, 这个关系式在解释某些实验现象时遇到了一些问题. 具体而言, 除了 $R_{\rm NL}$ 在狄拉克点的巨大峰值以外, 实验中还发现了另一个有意思的现象: 对比于 $R_{\rm L}$, $R_{\rm NL}$ 在费米能偏离狄拉克点时会更加急剧地衰减到 0. 例如, 在本文的图 13 (a) 中, 红线所代表的非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 在 $V_{\rm g} = 1$ V 时已经衰减到几乎为 0, 而黑线所代表的局域电阻 $R_{\rm L}$ 仍在衰减过程中. 这个新奇的现象看起来似乎与经典的理论公式相矛盾, 因为已经等于 0 的 $R_{\rm NL}$ 不可能正比于不为 0 的 $R_{\rm L}^3$, 因而非常值得研究.

最近, 在外加垂直电场引入自旋轨道耦合的情况下, 如图 2 所示, 北京大学陈剑豪实验组在 H 形石墨烯样品中同样探测到了一个巨大的非局域电阻信号. 类似地, 非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 相比 $R_{\rm L}$ 依然迅速衰减. 为了描述这个非局域输运现象, 首先考虑一个含 Rashba 效应的 H 形四端单层石墨烯系统 [18]. 如图 3 所示, 电荷流从电极 1 向电极 2 纵向入射, 在中心区通过 SHE 转化为横向的自旋流, 最终通过 ISHE 转化为纵向电荷流, 并作为非局域信号被电极 3 和 4 探测到. 系统的哈密顿量可以写为

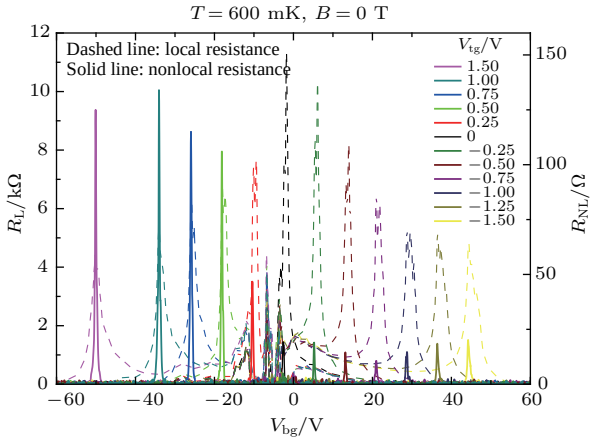


图 2 外加垂直电场的 H 形石墨烯中局域电阻 $R_{\rm L}$ 和非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 实验数据 ($V_{\rm bg}$ 代表样品背门电压, $V_{\rm tg}$ 代表样品顶门电压, 二者的差值引入垂直电场. 在实验中, 针对每一个固定的 $V_{\rm tg}$, $V_{\rm bg}$ 从 −60 V 扫到 60 V. 由于费米面 $E_{\rm F}$ 可以近似地由 $(V_{\rm tg} + V_{\rm bg})/2$ 决定, 图中 $V_{\rm bg}$ 的变化等价于 $E_{\rm F}$ 的变化. 摘自北京大学陈剑豪教授的未发表数据)

Fig. 2. The local resistance $R_{\rm L}$ and the nonlocal resistance $R_{\rm NL}$ in an H-shaped graphene system with perpendicular electric field. In this figure, $V_{\rm bg}$ and $V_{\rm tg}$ stand for the bottom gate and the top gate voltage, whose difference induces the electric field. In the experiment, $V_{\rm bg}$ sweeps from −60 V to 60 V with a fixed $V_{\rm tg}$. Since the fermi energy $E_{\rm F}$ is approximately determined by $(V_{\rm tg} + V_{\rm bg})/2$, the change of $V_{\rm tg}$ in this figure is equivalent to that of $E_{\rm F}$. Adapted from the unpublished data from J. H. Chen in Peking University.

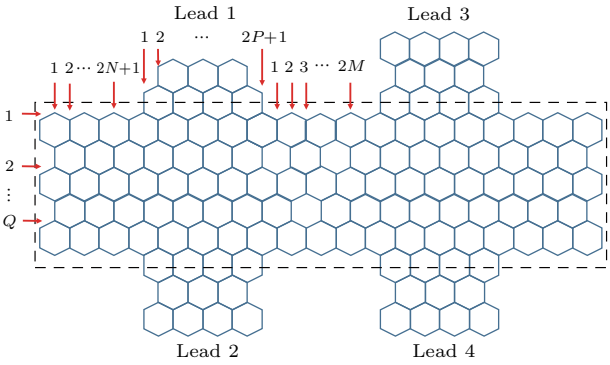


图 3 H 形四端石墨烯体系示意图 (计算中电流从电极 1 流入, 电极 2 流出, 黑色虚线的矩形处为中心区) [18]

Fig. 3. The schematic diagram of the proposed H-shaped four-terminal graphene system [18]. The current is injected into lead 1 and flows out from lead 2. The rectangle, denoted by the black dashed line, is the center region.

$$H = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i - t \sum_{\langle ij \rangle} c_i^\dagger c_j + \mathrm{i}\lambda_\mathrm{R} \sum_{\langle ij \rangle} c_i^\dagger \left(\boldsymbol{s} \times \hat{\boldsymbol{d}}_{ij} \right)_z c_j, \quad (3)$$

其中, $c_i^\dagger$ 和 c_i 分别代表格点 i 的产生和消灭算符, ε_i 是在位能, λ_R 是外加 Rashba 耦合强度. 为了模拟金属电极, 四个端口的在位能均定义为 ε_UD, 这个在位能可以通过门电压调节. 无序只存在于中心区并使用均匀分布在 $[-w/2, w/2]$ 的安德森无序描述, 其中 w 是无序强度. 中心区的示意图用参数 M, N, P 和 Q 标记. 例如, 在图中的系统为 $M = 3$, $N = 2$, $P = 4$ 及 $Q = 3$. 通过 Landauer-Buttiker 公式计算, 在图 4 中得到局域电阻 $R_\mathrm{L} = (V_1 - V_2)/I_1$ 及非局域电阻 $R_\mathrm{NL} = (V_3 - V_4)/I_1$.

图 4 中的蓝线和红线分别展示了局域电阻 R_L 和非局域电阻 R_NL 随费米能 E_F 的变化. 在图中, Rashba 自旋轨道耦合强度 λ_R 从 0 增加到 0.3, 而其他参数保持不变. 可以发现这四张图主要体现出三个特点.

首先, 非局域电阻在图 4 (a) 中表现出负值, 这里的“负”意味着当电流从电极 1 流向电极 2 时, 电极 3 测到的电压竟然比电极 4 低. 类似地, 尽管不是严格的负数, 但也可以在图 4 (b) 中观测到相同的趋势 (即一对出现在 $E_\mathrm{F} = \pm 0.1$ 附近的谷底). 这个现象可以由以往实验中预言的准弹道输运机理来解释 [32]. 具体而言, 从电极 1 入射的载流子可以直接从电极 4 射出而不需要返回电极 2. 也就是说, 可以在电极 4 测到一个正电压而在电极 3 测到一个负电压, 这意味着非局域电阻 $R_\mathrm{NL} = (V_3 - V_4)/I_1$ 此时是一个负值. 因此, 如图 5 所示, 可以得到结论: 非局域电阻 R_NL 由以下三部分构成

$$R_\mathrm{NL} = R_\mathrm{ballistic} + R_\mathrm{classic} + R_\mathrm{Hall}. \quad (4)$$

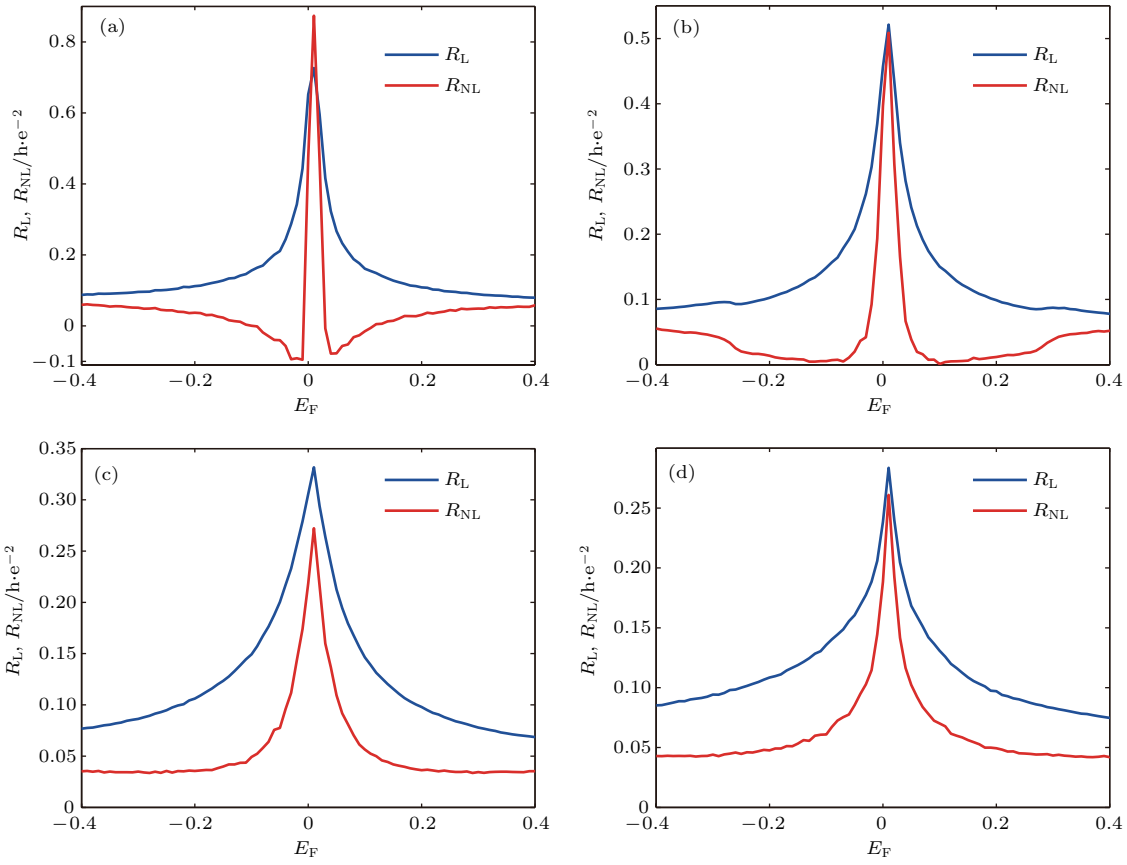


图 4 局域电阻 R_L 和非局域电阻 R_NL 分别用蓝色和红色在图中标出 (为了增强对比度, 非局域电阻 R_NL 放大了 7.5 倍) [18] (a) $\lambda_\mathrm{R} = 0$; (b) $\lambda_\mathrm{R} = 0.1$; (c) $\lambda_\mathrm{R} = 0.2$; (d) $\lambda_\mathrm{R} = 0.3$; 安德森无序取为 $w = 1$

Fig. 4. The local resistance R_L and the nonlocal resistance R_NL are drawn in the blue and red lines, respectively [18]: (a) $\lambda_\mathrm{R} = 0$; (b) $\lambda_\mathrm{R} = 0.1$; (c) $\lambda_\mathrm{R} = 0.2$; (d) $\lambda_\mathrm{R} = 0.3$. The Anderson disorder strength is chosen as $w = 1$. In order to make the comparison clear enough, the value of R_NL is amplified by 7.5 times.

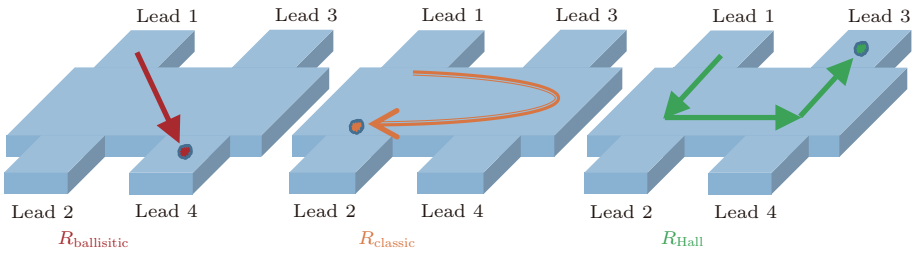


图 5 三类输运机理的示意图 (电流从电极 1 入射, 并从电极 2 出射; 红线代表准弹道输运机理下的 $R_{\rm ballistic}$, 这对于 $R_{\rm NL}$ 贡献负值; 黄线代表经典扩散 $R_{\rm classic}$; 绿线代表 SHE 导致的 $R_{\rm Hall}$; 箭头代表从电极 1 入射的电流传播方向) [18]

Fig. 5. The schematic diagram for three kinds of transport mechanisms [18]. The electron current is injected into lead 1 and then flows out from lead 2. The red line stands for the quasiballistic transport mechanism $R_{\rm ballistic}$, which makes a negative contribution to $R_{\rm NL}$. The yellow line represents the classic diffusion $R_{\rm classic}$. The green line denotes the spin Hall transport $R_{\rm Hall}$. Arrows indicate the direction of the electron current which is injected into lead 1.

图 5 中红色标记的第一项 $R_{\rm ballistic}$ 为刚讨论过的准弹道输运; 棕色标记的第二项 $R_{\rm classic}$ 代表经典扩散, 也就是欧姆电阻的产生机理; 绿色标记的第三项 $R_{\rm Hall}$ 起源于 (3) 式中的 Rashba 自旋轨道耦合, 电流通过左侧纵向区域时由于 SHE 会产生一个与电流方向相垂直的自旋流, 并最终在右侧的纵向区域由于 ISHE 而重新转化为电流.

第二, 局域和非局域电阻均关于原点对称且在 $E_{\rm F}=0$ 处达到极大值. 重要的是, 类似于在实验中观察到的情况, 非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 相比局域电阻 $R_{\rm L}$ 迅速衰减到 0. 例如, 在图 4 (c) 中可以发现当 $|E_{\rm F}|>0.2$ 时, 非局域电阻几乎已经完全衰减到 0 并保持 $R_{\rm NL}=0.04h/e^2$, 相反局域电阻仍在衰减过程中. 这个奇异的现象与实验结果一致却与已知公式 [31]

$$R_{\rm NL}\propto\sigma_{xy}^2R_{\rm L}^3 \tag{5}$$

相矛盾. 实际上, 这个矛盾似乎可以由负数部分的非局域电阻来解释. 具体而言, 非局域电阻的基础值是 $R_{\rm NL}=R_{\rm classic}+R_{\rm Hall}$, 其很可能满足 (5) 式. 然而, 根据 (4) 式, $R_{\rm NL}$ 中还存在一个叠加项 $R_{\rm ballistic}$. 由于 $R_{\rm ballistic}$ 值为负, 很自然地 $R_{\rm NL}$ 会比理论预言 (5) 式更迅速地衰减到 0.

第三, 如图 4 所示, 可以观察到的非局域电阻性质和 Rashba 效应间的惟一关联是非局域电阻的负数值趋势随 Rashaba 耦合强度 $\lambda_{\rm R}$ 的增加而减弱. 相对应地, 非局域电阻相比局域电阻的迅速衰减现象也逐渐消失. 这对于理解非局域电阻与 SHE 间的内在机理仍远远不够. 事实上, 仅凭图 4, 甚至不知道非局域电阻的迅速衰减与 SHE 间是否存在关系. 因此, 除了图中所计算的 $R_{\rm NL}$, 得到一个纯的完全由 SHE 诱导的非局域电阻 $R_{\rm Hall}$ 就显得尤为重要.

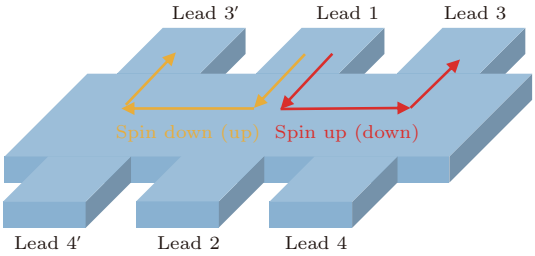


图 6 新设计的六端系统示意图 (新增加的电极 3′ 和 4′ 与电极 3 和 4 呈镜面对称; 如果自旋向上 (下) 的自旋流从电极 1 沿着红线输运, 则根据对称性, 自旋向下 (上) 的自旋流必定沿黄线输运) [18]

Fig. 6. The schematic diagram of the proposed six-terminal system [18]. Newly added lead 3′ and 4′ locate at a mirror symmetry to lead 3 and 4. If the spin-up (down) current injected into lead 1 transports along the red line, then the spin-down (up) current must follow the yellow line.

图 6 中设计了一个全新的六端系统来代替 H 形四端系统. 图 6 和图 3 的惟一区别在于电极 1 和 2 的左端新添加了两个电极 3′ 和 4′, 并使得它们与电极 3 和 4 呈镜面对称关系. 现在, 如果向电极 1 注入自旋向上极化的自旋流, 例如通过引入铁磁电极的方法, 一个非局域电压信号 $V_{34\uparrow}$ 可以在电极 3 和 4 被探测到. 此时的非局域电阻应写为

$$R_{\rm NL\uparrow}=R_{\rm ballistic\uparrow}+R_{\rm classic\uparrow}+R_{\rm Hall\uparrow}. \tag{6}$$

类似地, 如果注入自旋向下极化的自旋流, 可以探测到电压 $V_{34\downarrow}$, 且此时的非局域电阻可以写为

$$R_{\rm NL\downarrow}=R_{\rm ballistic\downarrow}+R_{\rm classic\downarrow}+R_{\rm Hall\downarrow}. \tag{7}$$

由于准弹道输运和经典扩散与自旋极化方向无关, 这两种效应诱导的非局域电阻 $R_{\rm ballistic}$ 和

$R_{\rm classic}$ 在不同自旋方向下必相等, 即 $R_{\rm ballistic\uparrow} = R_{\rm ballistic\downarrow}$ 且 $R_{\rm classic\uparrow} = R_{\rm classic\downarrow}$. 因此, 在得到 $R_{\rm NL\uparrow}$ 和 $R_{\rm NL\downarrow}$ 后, 可以排除掉准弹道输运和经典扩散对结果的影响, 并最终得到只由SHE诱导的非局域电阻:

$$R_{\rm Hall\uparrow} - R_{\rm Hall\downarrow} = R_{\rm NL\uparrow} - R_{\rm NL\downarrow}. \tag{8}$$

实际上, 图6中六端系统最大的优点在于当自旋向上极化的自旋流从电极1入射时, 除了电极34, 电极3′4′端也可以测得电压 $V_{3'4'\uparrow}$. 根据对称性分析, $V_{3'4'\uparrow}$ 应该等于在电极3, 4测到的自旋向下电压 $V_{34\downarrow}$. 因此, $R_{\rm Hall\uparrow} - R_{\rm Hall\downarrow}$ 可以通过一步测量得到而不需要改变电极1的磁化方向, 这对于具体的实验操作而言至关重要. 但对于理论计算, 为了简单起见, 依然选择使用两个自旋方向来讨论问题.

图7(a)首先展示了根据上述方法计算得到的局域电阻 $R_{\rm L}$. 由于局域电阻不依赖于霍尔效应而对自旋方向不敏感, 所以两个极化方向完全相反的局域电阻表现出了几乎完全相同的行为. 图7(b)给出了非局域电阻 $R_{\rm NL\uparrow}$ 和 $R_{\rm NL\downarrow}$. 如图所示, 蓝色的 $R_{\rm NL\uparrow}$ 和红色的 $R_{\rm NL\downarrow}$ 反对称. 根据(5)式中对SHE的解释, 这个反对称的现象可以由图6(b)内插图中自旋霍尔电导 σ_{xy} 的行为来理解. 具体而言,

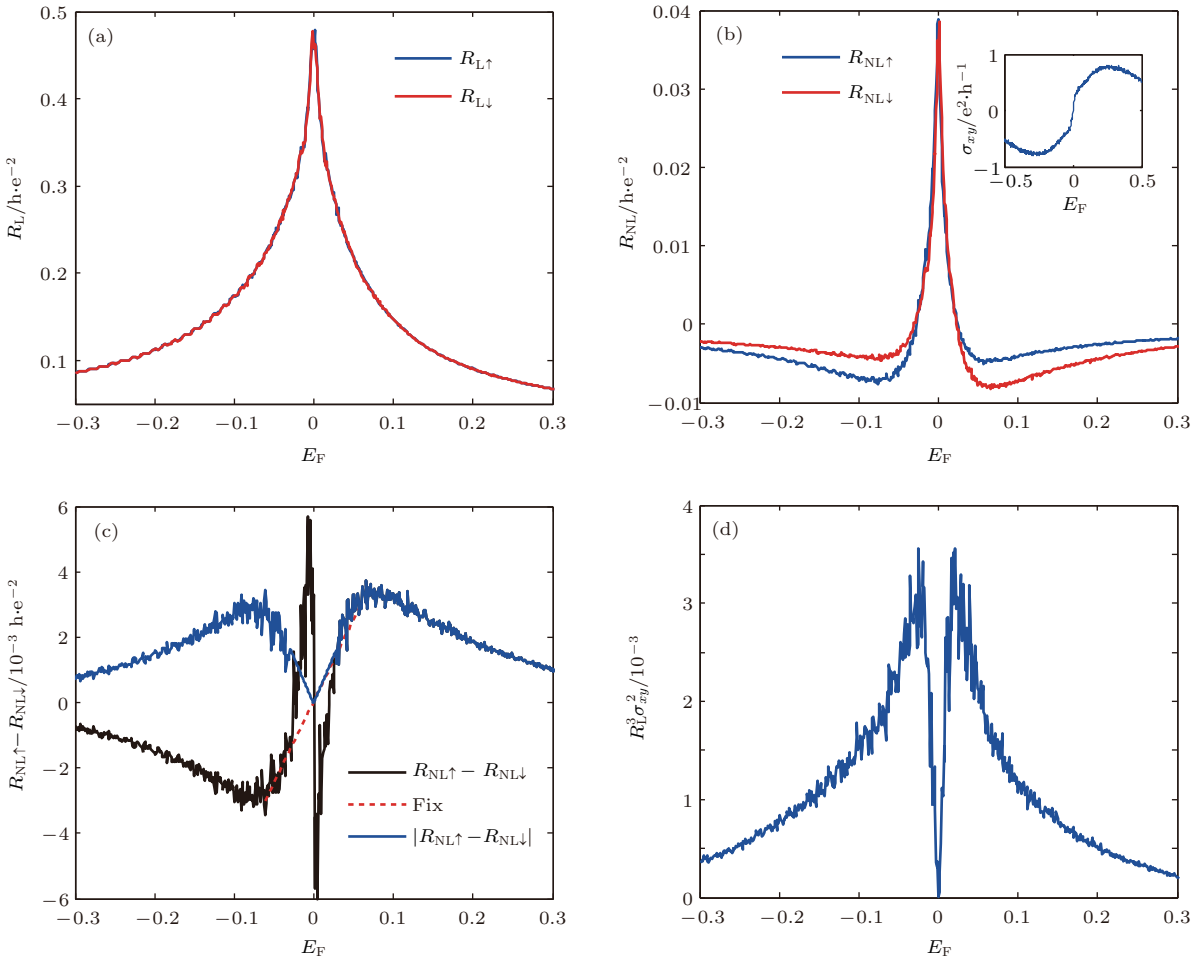


图7 对完全由SHE诱导的非局域电阻 $R_{\rm Hall}$ 的计算[18] (a) 自旋向上和自旋向下对应的局域电阻 $R_{\rm L}$; (b) 自旋向上和自旋向下对应的非局域电阻 $R_{\rm NL}$, 内插图为自旋霍尔电导 σ_{xy}; (c) 黑线基于 $R_{\rm NL\uparrow} - R_{\rm NL\downarrow}$ 计算得到, 由于数值误差在 $E_{\rm F} = 0$ 处引发了剧烈的扰动, 增加了一条红色虚线来准确地描述 $R_{\rm NL\uparrow} - R_{\rm NL\downarrow}$, 考虑红线的修正后, 蓝线为黑线的绝对值 $\left|R_{\rm NL\uparrow} - R_{\rm NL\downarrow}\right|$; (d) 基于(5)式计算的 $R_{\rm Hall}$

Fig. 7. The nonlocal resistance $R_{\rm Hall}$ which is totally induced by the SHE[18]. (a) The local resistance $R_{\rm L}$ for two spin direction. (b) The nonlocal resistance $R_{\rm NL}$ for two spin directions, and the inset is the spin Hall conductance σ_{xy}. (c) The black line is calculated based on $R_{\rm NL\uparrow} - R_{\rm NL\downarrow}$. Since the numerical error results in dramatic oscillation of $R_{\rm NL\uparrow} - R_{\rm NL\downarrow}$ near $E_{\rm F} = 0$, we add a red dashed line to describe the accurate behavior of $R_{\rm NL\uparrow} - R_{\rm NL\downarrow}$ near the Dirac point. At last, the blue line represents $\left|R_{\rm NL\uparrow} - R_{\rm NL\downarrow}\right|$, which equals the absolute value of the black line. And the fix near the Dirac pint shown by the red line is also considered. (d) $R_{\rm Hall}$ calculated based on Eq. (5).

由于σ_{xy}关于原点反对称[33]: $\sigma_{xy}(E_{\rm F})=-\sigma_{xy}(-E_{\rm F})$, 且$\sigma_{xy}$符号的改变实际上等价于SHE方向的改变. 这意味着图7 (b)中蓝线和红线的较小者(即$E_{\rm F}<0$时的自旋向上和$E_{\rm F}>0$时的自旋向下)可以被视为没有SHE的基准线, 而较大者即为有SHE. 因此, 通过在$E_{\rm F}<0$时从$R_{\rm NL\uparrow}$中扣除$R_{\rm NL\downarrow}$, 并在$E_{\rm F}>0$时从$R_{\rm NL\downarrow}$中扣除$R_{\rm NL\uparrow}$, 可以得到完全由SHE诱导的非局域电阻:

$$R_{\rm Hall}=\left|R_{\rm Hall\uparrow}-R_{\rm Hall\downarrow}\right|=\left|R_{\rm NL\uparrow}-R_{\rm NL\downarrow}\right|. \quad (9)$$

回到经典(5)式, 由于它的原始推导实际上只考虑了霍尔效应, 因此(5)式中的$R_{\rm NL}$理论上应该为$R_{\rm Hall}$. 在图7 (c)中, 首先给出基于$R_{\rm NL\uparrow}-R_{\rm NL\downarrow}$计算得到的非局域电阻$R_{\rm Hall}$, 其中$E_{\rm F}=0$附近的抖动主要源自数值误差. 根据图7 (b), σ_{xy}在$E_{\rm F}=0$处等于0, 这意味着系统在狄拉克点处并不存在SHE. 因此, $R_{\rm NL}$在$E_{\rm F}=0$时对自旋不敏感, 即$R_{\rm NL\uparrow}$必等于$R_{\rm NL\downarrow}$. 也就是说, $R_{\rm NL\uparrow}-R_{\rm NL\downarrow}$的准确值应该由图7 (c)中的红色虚线表示, 它连接两个峰值且通过原点. 为了进一步验证结果, 根据(5)式, 在图7 (d)中利用局域电阻$R_{\rm L}$和自旋霍尔电阻σ_{xy}重新计算了$R_{\rm Hall}$, 并将其与图7 (c)中的$R_{\rm Hall}$进行对比. 如图所示, 图7 (c)和图7 (d)的主要行为看起来完全相同, 其中的细微区别可能是由于(5)式中的正比符号含有随费米面变化的参数. 尤为重要的是, 可以看到当$E_{\rm F}$等于0时$R_{\rm Hall}$也等于0, 这实际上意味着图4中非局域电阻$R_{\rm NL}$的尖锐峰与Rashba自旋轨道耦合完全无关. 同时, 更令人意外的是, 这个结果还意味着非局域电阻$R_{\rm NL}$相比于局域电阻$R_{\rm L}$迅速衰减的性质同样不是由Rashba效应导致. 不仅如此, 如图7 (c)和图7 (d)所示, 在$E_{\rm F}=\pm0.1$附近还存在一对由Rashba自旋轨道耦合导致的$R_{\rm Hall}$峰值. 显然, 这对峰会随着Rashba效应的增强而愈发明显. 现在, 对于前文所述的关于图4的第三个特征, 可以给出一个较完美的解释. 如图4所示, 非局域电阻的负数值部分同样出现在$E_{\rm F}=\pm0.1$附近, 这恰好也是图7 (c)中$R_{\rm Hall}$峰值所在的位置. 因此, 这对$R_{\rm Hall}$的峰值实际上对非局域电阻$R_{\rm NL}$的负值趋势起抵消作用, 即表现为$R_{\rm NL}$相比$R_{\rm L}$的迅速衰减趋势随Rashba效应的增强而逐渐消失, 也即决定非局域电阻$R_{\rm NL}$迅速衰减趋势的实际上是SHE与准弹道输运的竞争.

通过计算$R_{\rm Hall}$和进一步的分析可知非局域电阻在狄拉克点表现出的巨大峰值的性质与Rashba效应无关. 实际上, 这个极大峰很有可能是由单层石墨烯在狄拉克点处的极小态密度导致的, 这也意味着不能单纯地由非局域电阻峰值的出现来判断SHE的存在性. 其次, 非局域电阻相比于局域电阻迅速衰减的性质并不如之前所预料的那样由Rashba效应导致. 现在, 已清楚这个有趣的性质实际上是由准弹道输运诱导的非局域电阻$R_{\rm ballistic}$所导致. 更重要的是, Rashba效应本身不仅没有诱导非局域电阻的迅速衰减, 反而对这个迅速衰减的性质起到了某种屏蔽作用.

2.2 对由SHE诱导的非局域电阻组分的进一步分析

最新的研究细化了由SHE诱导的非局域电阻的组分, 并重新验证了2.1节的结论[19]. 在(3)式的基础上, 考虑内禀自旋轨道耦合和无序类型, 系统的哈密顿量可以写为

$$\begin{aligned}H=&\sum_i\varepsilon_i c_i^{\dagger}c_i-t\sum_{\langle ij\rangle}c_i^{\dagger}c_j\\&+{\rm i}\lambda_{\rm R}\sum_{\langle ij\rangle}c_i^{\dagger}\left(\boldsymbol{s}\times\hat{\boldsymbol{d}}_{ij}\right)_z c_j\\&+\frac{2{\rm i}}{\sqrt{3}}V_I\sum_{\langle\langle ij\rangle\rangle}c_i^{\dagger}\boldsymbol{s}\cdot\left(\hat{\boldsymbol{d}}_{kj}\times\hat{\boldsymbol{d}}_{ik}\right)_z c_j\\&-\mu\sum_i c_i^{\dagger}c_i,\end{aligned} \quad (10)$$

其中, 第四项代表内禀自旋轨道耦合; 最后一项是一个随机在位能, 它被用来描述吸附原子带来的不同无序类型.

如图8 (a)所示, 首先考虑中心区完全纯净的石墨烯体系. 经过Landauer-Buttiker公式的计算, 图8 (b)首先给出了固定宽度W时, 非局域电阻$R_{\rm NL}$在不同长度L下随费米面的变化. 如图8 (b)所示, 当$W>L$时, 非局域电阻$R_{\rm NL}$在狄拉克点表现出了一个巨大的峰值, 这种行为类似于某种纯净石墨烯特有的欧姆电导输运. 进一步地, 当考虑金原子随机吸附带来(10)式中不为0的随机在位能$\mu\neq0$时, 如图9 (a)所示, 即使此时所有的自旋轨道耦合项仍然被人为地取为0, 依然可以观测到非局域电阻$R_{\rm NL}$的极大峰值. 与2.1节中的分析相同, 这个结果首先意味着实验中观测到的极大峰值实际上与SHE并无关系, 同时暗示构成$R_{\rm NL}$的组合项除了(4)式中提及的三项, 还应包含在狄拉克点

附近产生的“准经典扩散”输运行为. 这种输运机理源于此时的波函数可以穿透零能隙的狄拉克锥. 同时, 类似于图4, 这里依然可以观测到一个负号的$R_{\rm NL}$. 因此, 作为对(4)式的细化, 总的$R_{\rm NL}$应该考虑以下四项的贡献:

$$R_{\rm NL} = R_{\rm ballistic} + R_{\rm classic} + R_{\rm Hall} + R_{\rm qd}. \quad (11)$$

其中, $R_{\rm ballistic}$和$R_{\rm Hall}$意义与(4)式相同. 需要强调的是, $R_{\rm classic}$此时代表由于经典扩散造成的平庸欧姆贡献, 而$R_{\rm qd}$代表一个石墨烯特有的准扩散输运.

此外, 如图9(a)中的两个插图所示, 在不含自旋轨道耦合且$L > W$的情况下, $R_{\rm NL}$表现出负值. 这意味着在低吸附原子浓度的情况下, $R_{\rm classic}$可以被近似忽略. 具体而言, 由于在金原子吸附浓度$n_{\rm ad} = 15\%$的情况下, 自由程ℓ可估计为300—400 nm, 所以在$\ell < L$的扩散输运区, 欧姆贡献$R_{\rm classic} \propto \exp(-\pi L/W)$由于$L/W \gg 1$而可以完全忽略. 也就是说, 在$L > W$时, 非局域电阻的性质主要由负号$R_{\rm ballistic}$和正号$R_{\rm Hall}$间的竞争所决定, 这与2.1节中提出的推测符合. 此外, 从图9(a)的插图还可知, 当$L > W$时, 非局域电阻$R_{\rm NL}$没有表现出极大峰值, 即此时的$R_{\rm qd}$可以忽略, 这也与图8(b)的结论一致. 图9(b)还给出了分散

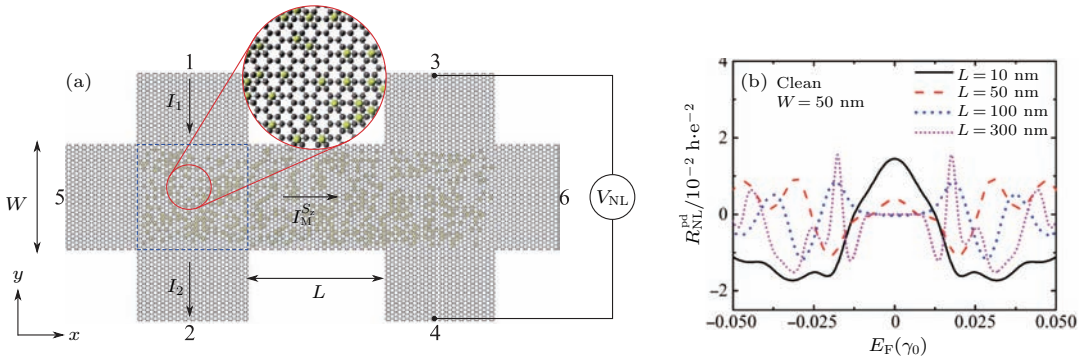


图8 (a) 计算所使用的六端石墨烯示意图, 非局域电阻$R_{\rm NL} = V_{\rm NL}/I_1$, 自旋霍尔角$\theta_{\rm sH} = I_5^{S_z}/I_1$, 放大的插图描述了可能存在的无序杂质吸附; (b) 当不存在无序时, 基于纯净石墨烯计算的非局域电阻$R_{\rm NL}$及在固定宽度$W = 50$ nm的情况下, $R_{\rm NL}$随样品长度L的变化[19]

Fig. 8. (a) The schematic diagram of a six-terminal graphene employed to compute the nonlocal resistance $R_{\rm NL} = R_{\rm NL}/I_1$ and the spin Hall angel $\theta_{\rm sH} = I_5^{S_z}/I_1$. The enlargement shows the possible adatoms. (b) The nonlocal resistance $R_{\rm NL}$ calculated in a perfectly clean graphene system, and how $R_{\rm NL}$ varies with the sample size L with a fixed width $W = 50$ nm[19].

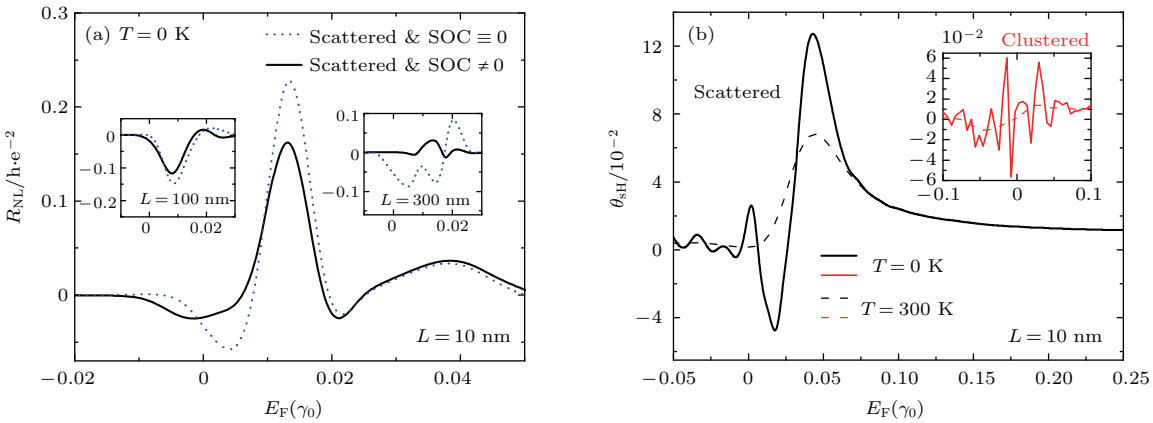


图9 (a) 当取掺杂浓度$n_{\rm ad} = 15\%$的均匀掺杂金原子时, 固定宽度$W = 50$ nm, 非局域电阻$R_{\rm NL}$随不同样品长度的变化($L = 10$ nm (主图), $L = 100$ nm (左插图), $L = 300$ nm (右插图)), 虚线代表(10)式中所有的自旋轨道耦合强度为0; (b) 在相同的掺杂浓度下, 不同掺杂种类对应的不同形态的自旋霍尔角[19]

Fig. 9. (a) The nonlocal resistance $R_{\rm NL}$ calculated based on Fig. 8 (a) with $n_{\rm ad} = 15\%$ of scattered Au atoms, fixed channel width $W = 50$ nm, and several channel lengths: $L = 10$ nm (main frame), $L = 100$ nm (left inset), $L = 300$ nm (right inset). Dotted lines plot $R_{\rm NL}$ when all SOC terms in Eq. (10) are swithed off. (b) The spin Hall angel for the same concentration of Au adatoms which are scattered or clustered[19].

分布和团簇分布两种不同的吸附原子类型所对应的自旋霍尔角. 显然, 除了自旋轨道耦合项之外, 吸附杂质的不同类型也会影响SHE 的产生. 同时, 更高的温度也会降低自旋霍尔角.

通过上述分析, Tuan 等[19] 提出了一种新的排除 $R_{\rm ballistic}$, $R_{\rm classic}$ 和 $R_{\rm qd}$, 而只保留 $R_{\rm Hall}$ 影响的设计机理. 相比于图 8 (a) 的示意图, 这个设计的变化在于: 此时连接两个霍尔条的中心区不含杂质而由完全纯净的石墨烯组成, 同时还要保证这个中心区的输运通道 L 足够长. 此时, 由于 $L > W$, $R_{\rm qd}$ 和 $R_{\rm classic}$ 等于 0. 同时, 由于缺乏传输通道中的杂质散射, $R_{\rm ballistic}$ 也几乎趋于 0. 因此, 这时图 8 (a) 中的电中性自旋流 $I_{\rm M}^{S_z}$ 完全起源于左侧霍尔条处的SHE, 并在右侧霍尔条由ISHE 转化为非局域电压 $V_{\rm NL}$. 相比于 2.1 节中分离 $R_{\rm Hall}$ 的六端装置, 这个设计虽然物理正确, 但由于其要求中心区完全纯净, 在实际操作中并不现实. 需要强调的是, 基于这个设计得到的 $R_{\rm Hall}$ 同样在靠近狄拉克点的两侧表现出一对峰值, 而在狄拉克点为 0, 这与图 7 (c) 相符合.

事实上, 尽管大量的实验和理论研究都观察到了非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 奇怪的负数性质, 并推测其为准弹道输运行为的结果, 但对于这个负数解, 尚缺乏足够的证据进行有效的分析. 例如, 这个负数 $R_{\rm NL}$ 究竟会在什么情况下出现. 令人信服的工作需要依赖于如何能从 $R_{\rm NL}$ 中分离出完全由准弹道输运诱导的非局域电阻 $R_{\rm ballisitc}$, 或者得到非局域电流的微观图像. 值得注意的是, 不同于小尺寸下利用 Landauer-Buttiker 公式的数值模拟, 当尺寸达到扩散极限时, 最新的研究通过解析求解自旋流所满足的连续性方程, 在得到负数 $R_{\rm NL}$ 的同时还给出了对这个负数解的不同理解[34]. 解析解的优势在于其可以计算出自旋轨道耦合的磁场长度 $\ell_{\rm R}$ 和自旋弛豫长度 $\ell_{\rm s}$. 通过对二者进行比较, 研究者提出由于自旋进动, $R_{\rm NL}$ 的负数值出现在当 $\ell_{\rm R}$ 和 $\ell_{\rm s}$ 大小可比时. 尽管与之前的理论工作存在尺寸上的区别, 但这也许会为人们理解非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 的负数行为提供一种新的思路.

3 ZSHE在石墨烯体系中诱导的非局域电阻

不同于SHE, 石墨烯系统中的ZSHE 不需要自旋轨道耦合, 它是一种在外磁场作用下使得纵向电荷流转化为横向自旋流的现象[5,20–23]. 在垂直于面外的磁场作用下, 如图 10 (a) 所示, 石墨烯的狄拉克锥由于塞曼相互作用而分裂. 这意味着电子型和空穴型的载流子可以在CNP 附近获得相反的自旋.

首先在外加垂直磁场的石墨烯系统中实验观测到了ZSHE 诱导的非局域电阻[5]. 由于这个非局域信号的样品长度远大于传统欧姆信号的传播范围, 因而其一定是由一个非平庸的机理所导致. 起初, 这一类由ZSHE 所诱导的非局域信号被认为是由量子霍尔效应中的边缘态输运所导致. 但实验发

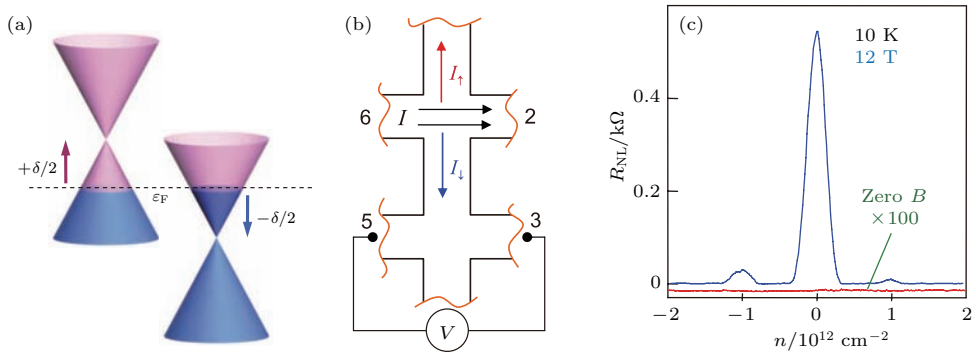


图 10 ZSHE 的非局域测量示意图[5] (a) CNP 处的塞曼自旋劈裂导致电子和空穴拥有方向相反的自旋; (b) 在洛伦兹力的作用下, 电子和空穴感受到相反的作用力, 电荷流 I 转化为自旋流 $I_\uparrow$ 和 $I_\downarrow$. 由于这个大小不为 0 的自旋流 $I_{\rm S} = I_\uparrow - I_\downarrow$ 可以传播相当远的距离, 从而可以在远端测到一个非局域电压 $V_{\rm NL}$; (c) 非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 的实验值, 在零磁场时, 无非局域信号

Fig. 10. The schematic diagram for the nonlocal experiment of ZSHE[5]. (a) Zeeman splitting at the CNP produces two pockets filled with electrons and holes having opposite spin. (b) In the presence of the Lorentz force, which has opposite signs for electrons and holes, I gives rise to transverse spin current $I_\uparrow$ and $I_\downarrow$. Since the nonzero spin current $I_S = I_\uparrow - I_\downarrow$ can reach remote regions, a nonlocal voltage $V_{\rm NL}$ can be detected. (c) The nonlocal conductivity $R_{\rm NL}$ in experiment. There exists no nonlocal signal in zero magnetic field.

现, 即使在室温 ($T = 300$ K) 和极弱的外磁场 ($B \ll 1$ T) 等明显超出量子霍尔效应适用范围的情况下, 非局域信号依然很明显. 这意味着这种非局域特征是由完全不同于量子霍尔效应边缘态输运的机理所导致. 此外, 由于实验中使用的六角氮化硼衬底引入了电杂质和晶格畸变, 这也排除了第 2 节中 SHE 所导致的 $R_{\rm NL}$. 因此, 这个非局域电阻只能产生于 ZSHE.

类似于 SHE 中非局域电阻的定义, 在图 10 (b) 中, 自旋非极化的电流 I 从电极 6 向电极 2 入射. 由于 ZSHE, 这个电荷流先转化为电中性的自旋流 $I_{\rm S} = I_{\uparrow} - I_{\downarrow}$, 然后在逆塞曼自旋霍尔效应的作用下被转换为可以在电极 3 和 5 探测到的非局域电压 $V_{\rm NL} = V_5 - V_3$. 相对应地, 非局域电阻的定义为 $R_{\rm NL} = V_{\rm NL}/I$.

对 ZSHE 的基本物理解释可以由无质量的狄拉克费米子对应的哈密顿量给出. 靠近狄拉克点的低能哈密顿量 $H^{\pm}(p) = \pm v_{\rm F}\sqrt{p_x^2 + p_y^2}$ 在弱磁场 $\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}$ 的作用下, 可以写为

$$H^{\pm}(p) = \pm v_{\rm F}\sqrt{(p_x - eA_x)^2 + (p_y - eA_y)^2}.$$

则速度

$$v_{x,y}^{\pm} = \frac{\partial H^{\pm}}{\partial p_{x,y}} = \pm v_{\rm F}\,(p - eA)_{x,y} / |\boldsymbol{p} - e\boldsymbol{A}|,$$

且加速度 $\boldsymbol{a}$ 为

$$\boldsymbol{a}^{\pm} = \frac{{\rm d}\boldsymbol{v}}{{\rm d}t} = \pm\frac{ev_{\rm F}\boldsymbol{v}^{\pm} \times \boldsymbol{B}}{|\boldsymbol{p} - e\boldsymbol{A}|} = \frac{ev_{\rm F}^2\boldsymbol{v}^{\pm} \times \boldsymbol{B}}{E^{\pm}}. \quad (12)$$

显然, 能量 E^+ 和 E^- 的准粒子在垂直磁场的作用下会感受到两个方向相反的洛伦兹力, 并向相反的方向传播. 不仅如此, 尽管塞曼劈裂 Δ_Z 通常很小, 但在低温 ($k_{\rm B}T < \Delta_Z$) 时, Δ_Z 可以在石墨烯中通过狄拉克锥的自旋退简并引入两种不同方向的自旋载流子. 如图 10 (a) 所示, 能量 E^+ 的准粒子为自旋向上极化, 而能量 E^- 的准粒子为自旋向下极化. 正是上述两种效应的叠加使得图 10 (b) 中纵向传播的电荷流横向偏转为电中性的自旋流.

类似于 SHE, 含 ZSHE 的多端石墨烯体系同样可以通过 Landauer-Buttiker 公式给出一个全数值模拟 [20]. 在 CNP 附近, 石墨烯中外加磁场的紧束缚哈密顿量可以写为

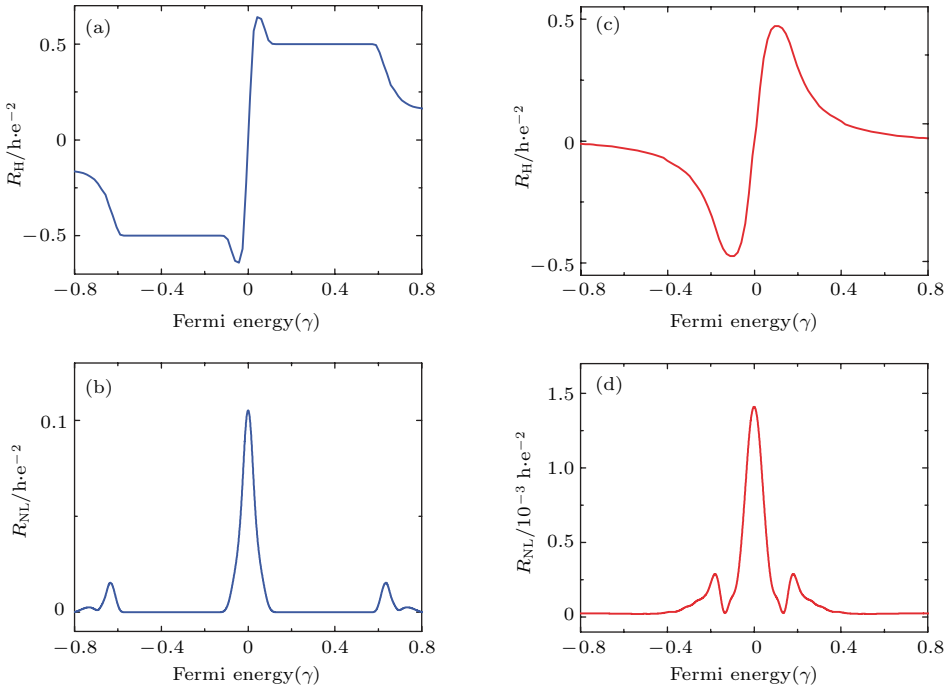


图 11 在含 ZSHE 的六端系统中计算的电霍尔电阻 $R_{\rm H}$ 和非局域电阻 $R_{\rm NL}$ [20] (a) 退相干较小时的 $R_{\rm H}$; (b) 退相干较小时的 $R_{\rm NL}$; (c) 退相干较大时的 $R_{\rm H}$; (d) 退相干较大时的 $R_{\rm NL}$

Fig. 11. The charge Hall resistance $R_{\rm H}$ and the nonlocal resistance $R_{\rm NL}$ calculated based on the six-terminal graphene system with the ZSHE [20]: (a) $R_{\rm H}$ with a smaller momentum-relaxing dephasing; (b) $R_{\rm NL}$ with a smaller momentum-relaxing dephasing; (c) $R_{\rm H}$ with a larger momentum-relaxing dephasing; (d) $R_{\rm NL}$ with a larger momentum-relaxing dephasing.

$$H=\sum_i(\varepsilon_i+g\mu_{\rm B}\sigma B)c_{i\sigma}^{\dagger}c_{i\sigma}-t\sum_{\langle ij\rangle,\sigma}{\rm e}^{-{\rm i}\varphi_{ij}}c_{i\sigma}^{\dagger}c_{j\sigma},\tag{13}$$

其中, ε_i 是在位能; $\sigma=\pm1$ 对应于自旋向上下, 即塞曼劈裂的大小为 $2g\mu_{\rm B}\sigma B$; t 是最近邻跃迁项; φ_{ij} 是一个由于外磁场导致的跃迁相位. 需要注意的是, 接下来的计算中, 由于样品放置在量子化外磁场中, 磁长度 ℓ_B 和图 10 (b) 中的输运通道宽度 W 的比值需要保持 $W/\ell_B>1$. 同时, 由于非平衡格林函数计算的复杂性要求样品尺寸不能太大 (计算中对于四端体系的宽度 $W\approx2.7$ nm, 六端体系的宽度 $W\approx2.0$ nm), 因此需要外加一个极大的磁场以保持 $W/\ell_B>1$.

图 11 给出了在图 10 (b) 所示的六端体系中使用 Landauer-Buttiker 公式的非平衡格林函数计算结果. 在图 11 (b) 中, 非局域电阻 $R_{\rm NL}=(V_5-V_3)/I$ 表现出了与实验图 10 (c) 非常相似的结果: 狄拉克点处巨大的非局域电阻峰值以及另一对 CNP 处的侧峰值. 图 11 (d) 相比于图 11 (b) 增强了相位的退相干, 此时的非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 在狄拉克点的峰值降低了两个数量级, 同时两个侧峰也完全消失.

相比于 SHE, ZSHE 诱导的非局域电阻研究还缺乏足够深入的分析. 例如, 由于外磁场的存在, 适用于 SHE 的分析并不完全适用于 ZSHE. 但 ZSHE 中的非局域电阻却有着与 SHE 类似的形态, 那么这两类非局域电阻是否有着相同的组成, 需要进一步的理论和实验探讨.

4 VHE 在石墨烯体系中诱导的非局域电阻

在打破空间反演对称性的石墨烯中, 谷自由度可以起到与自旋类似的作用 [24]. 这意味着谷自由度也能够表现出对应的霍尔效应、磁化、光学选择定则甚至手性边缘态等现象. 最近在 MoS_2 等 VI 族过渡金属硫化物中的研究使人们对谷自由度的研究进一步深入 [35−37]. 这类直接半导体材料的带隙正落在 K 点, 同时其低能电子和空穴可以由带强自旋谷耦合的狄拉克费米子描述. 因此, 实验中往往同时观测到 SHE 和 VHE. 近年来, 大量的研究试图通过电磁学方法来控制谷自由度, 从而寻找可能的谷控制方法 [38−40], 并催生了谷电子学这门学科.

由于不同谷的电子带有相反的贝里相位, 这使得通过谷产生谷依赖的输运成为可能. 从一个半经典的角度考虑, 上述输运现象起源于能带结构导致的反常群速度 [41]:

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})=\frac{1}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_n(\boldsymbol{k})-\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{\Omega}_n(\boldsymbol{k}),\tag{14}$$

其中, $\boldsymbol{k}$ 是波矢, $\boldsymbol{\Omega}_n(\boldsymbol{k})$ 是第 n 个能带的贝里相位, $\boldsymbol{E}$ 是外电场. (14) 式的最后一项代表了一个同时垂直于外电场和贝里相位的反常群速度. 接下来考虑外加一个打破空间反演对称性的微扰, 石墨烯打开能隙 Δ, 这时的狄拉克点附近的低能哈密顿量写为

$$H=\hbar v_{\rm F}(k_x\tau_z\sigma_x+k_y\sigma_y)+\frac{\Delta}{2}\sigma_z.\tag{15}$$

则两个谷附近的贝里相位形式为

$$\Omega_n(k)=\tau_z\frac{3a^2\Delta}{2\left(\Delta^2+4k^2\hbar^2v_{\rm F}^2\right)^{3/2}}.\tag{16}$$

显然这里不同的谷分别对应两个相反的贝里相位. 结合 (14) 式, 此时两个谷感受到两个完全相反的类洛伦兹力, 因而会向两个相反的方向传播, 如图 12 所示.

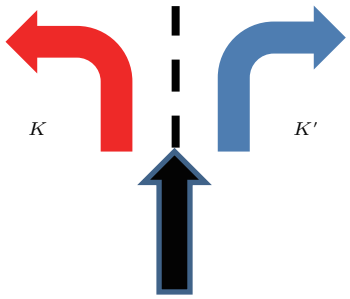


图 12 由于贝里相位的作用, 属于不同谷的电子会感受到两个完全相反的类洛伦兹力

Fig. 12. Due to the effect of Berry curvatures, the electrons in two different valleys will experience the Lorentz force in opposite directions.

从量子力学的角度而言, 在 K 点附近, (15) 式中的哈密顿量可以写为

$$H=\hbar v_{\rm F}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{\sigma}+\frac{\Delta}{2}\sigma_z.\tag{17}$$

则此时的速度和加速度算符为

$$\boldsymbol{v}=\frac{1}{{\rm i}\hbar}[\boldsymbol{r},H]=v_{\rm F}\boldsymbol{\sigma}\ \text{且}$$

$$\dot{\boldsymbol{a}}=\frac{1}{{\rm i}\hbar}[\boldsymbol{v},H]=2v_{\rm F}^2(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{\sigma})-\frac{\Delta}{\hbar}\boldsymbol{v}\times\hat{\boldsymbol{z}},\tag{18}$$

其中 $\hat{\boldsymbol{z}}$ 是垂直于石墨烯平面的单位矢量. 与 (14) 式类似, 此时的能隙 Δ 引入了一个等价磁场. 这个磁场垂直于速度和石墨烯平面, 并且在零能隙时大小

也为0. 对于 K' 点, 这个等效磁场方向相反, 这意味着两个谷中的电子会沿完全相反的方向传播, 从而实现电荷流向谷电流的转化.

最近的实验首先在与六角硼化氮衬底公度的石墨烯样品中观测到了非局域电阻信号[7]. 如图13 (a) 和图13 (b) 所示, 当石墨烯和硼化氮公度放置时, 石墨烯的空间反演对称性被打破并在CNP 打开能隙, 此时样品表现出一个巨大的非局域电阻值 $R_{\rm NL}$; 而当石墨烯和硼化氮交错一个角度时, 石墨烯保持空间反演对称性且不打开能隙, 此时的非局域电阻值非常小, 以至于几乎观测不到, 这排除了源于SHE的自旋流可能对图13 (a) 中非局域电阻的贡献. 同时, 实验还认真地排除了边缘态等可能对非局域电阻的贡献. 因此, 一个合理的推测是这时的非局域信号可能源于由VHE诱导的谷电流.

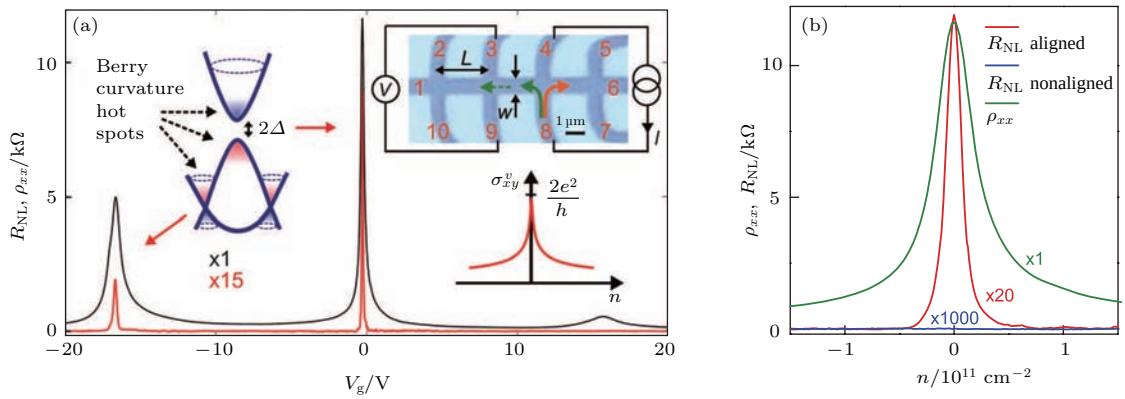


图13 (a) 在与六角硼化氮衬底公度的石墨烯样品中探测非局域电阻的示意图 (插图) 及非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 实验数据 (主图); (b) 实验中在公度与非公度情况下分别测量的非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 值[7]

Fig. 13. (a) The schematic diagram of the experimental device (inset) and the measured nonlocal resistance (main panel) for a multi-terminal graphene system aligned over an h-BN substrate; (b) experimental nonlocal resistance for aligned and non-aligned h-BN substrates[7].

更多的实验在外加垂直电场的双层石墨烯样品中同样观察到了巨大的非局域电阻[8,9]. 类似地, 由于双层石墨烯此时也在CNP打开能隙, 这个非局域电阻信号同样被倾向于理解为是VHE 的结果. 实际上, 这类实验在理论上最难以理解的地方在于: 所有的非局域电阻信号均出现在当费米能落在带隙中时, 而这里本不应该存在任何物理的结果. Lensky等[25]认为这里的VHE可能起源于能隙以下的费米海体态. 对于在带隙中的费米能 $E_{\rm F}$, 两个相反的谷极化流在系统中传播并产生电中性的谷电流. 由于谷电流由能隙以下费米海中的电子传播, 谷电流是非耗散的. 因此, 在这个图像中, 即使系统表现为电绝缘且化学势落在带隙中, 由费米海导致的谷电流仍然可以产生一个看起来违反直觉的非局域信号. 针对这个观点, 进一步的研究直接使用了参照图13中打开能隙且谷霍尔电导 $\sigma_{xy}^{v} \neq 0$ 的石墨烯哈密顿量, 非平衡格林函数的计算结果表明非局域电阻 $R_{\rm NL}$ 在带隙内永远为零. 类似地, 基于文献[8, 9]中实验使用的双层哈密顿量的计算给出了同样的结果. 最近, 借助于第一性原理方法对哈密顿量的修正, Marmolejo-Tejada等[26]提出, 这个非局域电阻应该是由某种特殊的出现在狄拉克点附近的边缘态所诱导, 而并不是费米海体态.

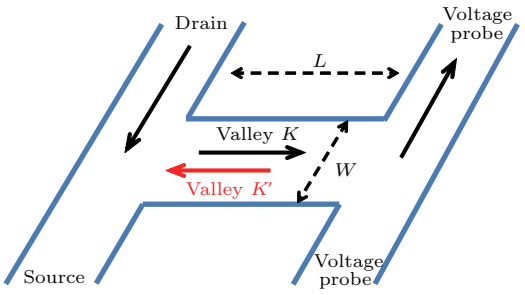


图14 计算所使用的含子格子错位势 Δ 的四端石墨烯示意图

Fig. 14. The schematic diagram for the calculated four-terminal graphene system with a staggered sublattice potential Δ.

根据Landauer-Buttiker公式, Cresti等[42]在一个如图14所示的四端石墨烯中模拟了由VHE诱导的非局域电阻. 此时, 一个打破空间反演对称性

的哈密顿量可以写为

$$H = -t\sum_{\langle ij\rangle} a_i^{\dagger}b_j + \sum_i \left[\left(\varepsilon_i + \frac{\Delta}{2}\right)a_i^{\dagger}a_i + \left(\varepsilon_i - \frac{\Delta}{2}\right)b_i^{\dagger}b_i\right], \tag{19}$$

这里, a_i 和 b_i 对应于两种子格子, 并将宽度固定为 $W = 50$ nm. 首先, 当错位势 Δ 取为0时, 石墨烯不打开能隙. 相对应的计算结果显示, 无论长度 L 如何取值, 系统都不表现出可以被观测到的非局域电阻 $R_{\rm NL}$. 接下来, 当错位势取为 $\Delta = 60.2$ meV 时, 类似于实验现象, 此时的石墨烯打开能隙 Δ 并在狄拉克点表现出一个巨大的非局域电阻峰值. 显然, 这个对比结果意味着基于 (19) 式得到的非局域电阻实际上源于VHE的贡献. 更细致的计算表明, 非局域电阻的峰值会随着长度 L 的减小而降低. 这是由于能隙中的输运一般由能隙外的体态向能隙内的隧穿来实现, 而隧穿概率会随着样品尺寸的增大而强烈地衰减.

综上所示, 尽管目前并没有对谷电流直接测量的实验证据, 但理论和实验研究都倾向于认为在打破空间反演对称性的石墨烯中观测到的巨大的非局域电阻值来源于VHE. 更令人信服的结论还需要进一步深入的理论和数值计算.

5 结 论

本综述系统地回顾了实验上观测到的可能分别由SHE, ZSHE和VHE诱导的非局域电阻, 并介绍了通过Landauer-Buttiker公式给出的上述三种霍尔效应在多端系统中诱导非局域电阻的全数值结果. 对于SHE, 理论计算较好地给出了符合实验现象的非局域电阻模拟值. 同时, 更细致的理论研究预言实验中观测到的非局域电阻峰值的产生很可能与SHE无关, 而非局域电阻相比局域电阻的迅速衰减很可能源于SHE与准弹道输运的竞争关系. 通过构造一个可以产生ZSHE和VHE的哈密顿量, 也可以得到与实验结果符合较好的非局域电阻计算结果. 但相比于SHE, 对于ZSHE和VHE如何诱导非局域电阻的物理机理目前缺乏足够令人信服的结论. 特别是对于VHE, 非局域电阻出现在本不应该测到任何物理信号的体能隙中, 这一直是一个令人费解的现象, 并引发了激烈的争论. 总体而言, 尽管非局域电阻在近年来已经吸引了人们足够高的研究兴趣, 但由于其非平庸的物理性质, 对于非局域电阻仍需要更深入的理论研究和更直接的实验测量结果.

感谢中国北京大学陈剑豪教授、韩伟教授, 美国特拉华大学Branislav K. Nikolic教授和中国台湾新竹清华大学Chunli Huang博士的讨论.

参考文献

[1] Brune C, Buhmann H, Molenkamp L W, Maciejko J, Qi X L, Zhang S C 2009 *Science* **325** 294
[2] Chang C Z, Zhao W, Kim K Y, Wei P, Jain J K, Liu C, Chan M H W, Moodera J S 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 057206
[3] Parameswaran S A, Grover T, Abanin D A, Pesin D A, Vishwanath A 2014 *Phys. Rev. X* **4** 031035
[4] McEuen P L, Szafer A, Richter C A, Alphenaar B W, Jain J K, Stone A D, Wheeler R G, Sacks R N 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 2062
[5] Abanin D A, Morozov S V, Ponomarenko L A, Gorbachev R V, Mayorov A S, Katsnelson M I, Watanabe K, Taniguchi T, Novoselov K S, Levitov L S, Geim A K 2011 *Science* **332** 328
[6] Balakroshnan J, Koon G K W, Jaiswal M, Castro Neto A H, Ozyilmaz B 2013 *Nat. Phys.* **9** 284
[7] Gorbachev R V, Song J C W, Yu G L, Kretinin A V, Withers F, Cao Y, Mishchenko A, Grigoreiva I V, Novoselov K S, Levitov L S, Geim A K 2014 *Science* **346** 448
[8] Shimazaki Y, Yamamoto M, Borzenets I V, Watanabe K, Taniguchi T, Tarucha S 2015 *Nat. Phys.* **11** 1032
[9] Sui M, Chen G, Ma L, Shan W Y, Tian D, Watanabe K, Taniguchi T, Jin X, Yao W, Xiao D, Zhang Y 2015 *Nat. Phys.* **11** 1027
[10] Yamamoto M, Shimazaki Y, Borzenets I V, Tarucha S 2015 *J. Phys. Soc. Jpn.* **84** 121006
[11] Hirsch J E 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 1834
[12] Murakami S, Nagaosa N, Zhang S C 2003 *Science* **301** 1348
[13] Sinova J, Culcer D, Niu Q, Sinitsyn N A, Jungwirth T, MacDonald A H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 126603
[14] Kato Y K, Myers R C, Gossard A C, Awsschalom D D 2004 *Science* **306** 1910
[15] Kimura T, Otani Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 196604
[16] Brune C, Roth A, Novik E G, Konig M, Buhmann H, Hankiewicz E M, Hanke W, Sinova J, Molenkamp L W 2010 *Nat. Phys.* **6** 448
[17] Sheng L, Sheng D N, Ting C S, Haldane F D M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 136602
[18] Wang Z, Liu H, Jiang H, Xie X C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 035409
[19] Tuan D V, Marmolejo-Tejada J M, Waiintal X, Nikolic B K, Valenzuela S O, Roche S 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 176602

[20] Chen C L, Chang C R, Nikolic B K 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155414
[21] Renard J, Studer M, Folk J A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 116601
[22] Wei P, Lee S, Lemaitre F, Pinel L, Cutaia D, Cha W, Katmis F, Zhu Y, Heiman D, Hone J, Moodera J S, Chen C T 2016 *Nat. Mater.* **15** 711
[23] Abanin D A, Gorbachev R V, Novoselov K S, Geim A K, Levitov L S 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 096601
[24] Xiao D, Yao W, Niu Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 236809
[25] Lensky Y D, Song J C W, Samutpraphoot P, Levitov L S 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 256601
[26] Marmolejo-Tejada J M, Garcia J H, Chang P H, Sheng X L, Cresti A, Roche S, Nikolic B K 2017 arXiv: 1706.09361v1 [cond-mat.mes-hall]
[27] Saitoh E, Ueda M, Miyajima H, Tatara G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 182509
[28] Valenzuela S O, Tinkham M 2006 *Nature* **442** 176
[29] Kimura T, Otani Y, Sato T, Takahashi S, Maekawa S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 156601
[30] Balakrishnan J, Koon G K W, Avsar A, Ho Y, Lee J H, Jaiswal M, Baeck S, Ahn J, Ferreira A, Cazalilla M A, Castro Neto A H, Ozyilmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 4748
[31] Abanin D A, Shytov A V, Levitov L S, Halperin B I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 035304
[32] Mihajlovic G, Pearson J E, Garcia M A, Bader S D, Hoffmann A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 166601
[33] Sheng L, Sheng D N, Ting C S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 016602
[34] Huang C, Chong Y D, Cazalilla M A 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 136804
[35] Mak K F, McGill K L, Park J, McEuen P L 2014 *Science* **344** 1489
[36] Lee J, Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 421
[37] Xiao D, Liu G B, Feng W X, Xu X D, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
[38] Zhai F, Zhao X, Chang K, Xu H Q 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115442
[39] Gunlycke D, White C T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136806
[40] Zhai F, Ma Y L, Chang K 2011 *New J. Phys.* **13** 083029
[41] Xiao D, Chang M C, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
[42] Cresti A, Nikolic B K, Garcia J H, Roche S 2016 *La Rivista Del Nuovo Cimento* **12** 587

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

Nonlocal resistance in multi-terminal graphene system*

Wang Zi-Bo[1)2)] Jiang Hua[3)4)†] Xie Xin-Cheng[5)6)]

1) (*Microsystems and Terahertz Research Center, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610200, China*)

2) (*Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China*)

3) (*College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

4) (*Institute for Advanced Study of Soochow University, Suzhou 215006, China*)

5) (*International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

6) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China*)

(Received 21 September 2017; revised manuscript received 7 October 2017)

Abstract

Since the nonlocal measurement is helpful in discovering nontrivial physics that is too difficult to detect directly, the nonlocal measurement has now become one of the research focuses in condensed matter physics. Recent experiments find the signal of the giant nonlocal resistance in an H-shaped multi-terminal graphene system. After excluding other possible transport mechanisms, such as the classic Ohmic diffusion and the edge states, researchers tend to believe that the nonlocal resistance signal originates from the spin/valley Hall effect existing in graphene sample. Based on the Landauer-Buttiker formula, the numerical results make a relatively perfect match with the experimental data in the same multi-terminal graphene system. However, though the theoretic research has made certain progress in explaining the existence of the nonlocal resistance, it is still difficult to understand some exotic behaviors of the nonlocal resistance, which exhibits properties even contradictory to the known classical theories. For instance, the nonlocal resistance decreases to zero much more rapidly than the local one, and the giant peak of the nonlocal resistance appears inside the energy gap of the graphene. In this review, the experiments focusing on the nonlocal resistance in multi-terminal graphene system are carefully reviewed. Besides, this review also shows the associated theoretic studies, and an overlook of the future study is also provided.

Keywords: nonlocal resistance, graphene, spin Hall effect, valley Hall effect

PACS: 72.80.Vp, 71.70.Ej, 85.35.–p **DOI:** 10.7498/aps.66.217201

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2015CB921102, 2014CB920901), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704348, 11374219, 11534001, 11404300), and the Science Challenge Project, China (Grant No. TZ2016003-1).

† Corresponding author. E-mail: jianghuaphy@suda.edu.cnc

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

基于六角氮化硼二维薄膜的忆阻器

吴全潭 时拓 赵晓龙 张续猛 伍法才 曹荣荣 龙世兵 吕杭炳 刘琦 刘明

Two-dimensional hexagonal boron nitride based memristor

Wu Quan-Tan Shi Tuo Zhao Xiao-Long Zhang Xu-Meng Wu Fa-Cai Cao Rong-Rong Long Shi-Bing Lü Hang-Bing Liu Qi Liu Ming

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 217304 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.217304
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217304
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

基于Ni电极和$ZrO_2/SiO_2/ZrO_2$介质的MIM电容的导电机理研究
Conduction mechanisms of MIM capacitors with $ZrO_2/SiO_2/ZrO_2$ stacked dielectrics and Ni electrodes
物理学报.2017, 66(8): 087301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087301

基于串并联磁控忆阻器的耦合行为研究
Research of coupling behavior based on series-parallel flux-controlled memristor
物理学报.2015, 64(23): 237303 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237303

Ti/HfO_2/Pt阻变存储单元中的氧空位聚簇分布
Cluster distribution for oxygen vacancy in Ti/HfO_2/Pt resistive switching memory device
物理学报.2015, 64(20): 207302 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207302

忆阻器及其阻变机理研究进展
Research progress of memristors and memristive mechanism
物理学报.2014, 63(18): 187301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187301

Ni/HfO_2/Pt阻变单元特性与机理的研究
Electric characteristics and resistive switching mechanism of Ni/HfO_2/Pt resistive random access memory cell
物理学报.2014, 63(14): 147301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147301

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

基于六角氮化硼二维薄膜的忆阻器*

吴全潭[1)2)] 时拓[1)2)] 赵晓龙[1)] 张续猛[1)2)] 伍法才[1)] 曹荣荣[1)2)]
龙世兵[1)2)] 吕杭炳[1)2)] 刘琦[1)2)†] 刘明[1)2)]

1) (中国科学院微电子研究所, 微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2017 年 8 月 26 日收到; 2017 年 9 月 13 日收到修改稿)

报道了一种基于多层六角氮化硼 (h-BN) 二维薄膜的忆阻器件. 该器件不需要电预处理过程, 且具有自限流的双极性阻变行为; 具有较好的抗疲劳性和较长的数据保持时间. 该器件在脉冲编程条件下具有模拟转变特性, 即在连续的电压脉冲下器件的电阻态能被连续地调控, 使得该器件能够模仿神经网络系统中的神经突触权重变化行为. 综上所述, 基于多层 h-BN 的忆阻器具有应用在非易失性存储和神经计算中的潜力.

关键词: 六角氮化硼, 电阻转变, 忆阻器, 神经形态

PACS: 73.40.Rw, 77.80.Fm, 72.20.–i, 85.35.–p **DOI:** 10.7498/aps.66.217304

1 引 言

随着信息技术的发展, 大数据时代人们对数据存储的需求与日剧增. 忆阻器具有结构简单、速度快、功耗低、集成密度高、可微缩性好等优点, 有望在高密度存储和神经网络计算等领域得到应用, 是满足未来大数据时代信息存储和处理需求的潜在技术[1]. 忆阻器是一种具有非线性传输特性的两端器件, 其结构通常为金属-绝缘体-金属构成的三明治结构, 其电阻值能随施加的电压变化而变化. 由金属氧化物, 如二元氧化物 (HfO_2[2−5], TiO_x[6,7], TaO_x[8], WO_x[9,10], ZnO[11] 等) 和三元氧化物 (如钙钛矿[12,13] 结构氧化物) 构成的忆阻器件已经被广泛报道. 然而, 忆阻器在性能上还存在一些不足, 在面向产业化过程中还面临很大挑战. 通过引入新的材料体系, 优化器件性能, 有望加快推进忆阻器的产业化进程.

自从 2004 年石墨烯被发现以来, 二维材料吸引了众多领域科学家的研究兴趣. 最近的一些工作表明, 将二维材料如石墨烯[14,15]、氧化石墨烯[16]、二硫化钼[17] 等材料引入到忆阻器中, 能够有效提高忆阻器的性能. 六角氮化硼 (h-BN) 是一种类似于石墨烯的二维材料, 与石墨烯高导电性不同, 六角氮化硼具有良好的绝缘特性. 另外, 作为二维介质材料, 六角氮化硼能提供很均匀的表面从而能减小表面杂质散射[18], 同时它还具有良好的导热性、高的柔韧性、优秀的温度稳定性等优点[19], 有望成为性能优越的阻变材料被应用到忆阻器中.

然而迄今为止, 将六角氮化硼用于忆阻器, 尤其是直接将其作为阻变功能层材料的研究工作还很少见报道. Qian 等[20] 首次观察到了用化学气相沉积 (CVD) 生长的六角氮化硼具有电阻转变特性, 但所报道的六角氮化硼薄膜不具有规则的层状结构, 从而影响了忆阻器的性能. Puglisi 等[21] 制备了基于六角氮化硼的忆阻器件, 但是仅研究了它在非易失性存储器中的应用.

本文制备了基于规则层状结构的六角氮化硼 Ta/h-BN/Pt 忆阻器件, 并对该器件在非易失性存

* 国家自然科学基金 (批准号: 61521064, 61422407, 61474136, 61334007, 61404164, 61574166, 61522408)、国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0405603, 2016YFA0201803) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类)(批准号: XDPB0603) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuqi@ime.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

储和神经计算方面的应用进行了研究. 该器件具有较好的非易失存储特性, 包括不需要电预处理过程、具有自限流的双极性转变行为、良好的抗疲劳性能和保持性能. 此外, 器件在脉冲测试条件下, 具有电阻状态连续可调的特性, 证明其在神经计算方面具有一定的应用潜力.

2 实验方法

Ta/h-BN/Pt 器件的制备流程如下: 1) 第一次光刻工艺形成下电极胶图形, 然后利用电子束蒸发工艺, 在 SiO_2/Si 衬底上沉积 Pt/Ti(50/5 nm) 双层薄膜, 再通过剥离工艺得到 Pt/Ti 下电极图形; 2) 基于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的湿法转移工艺 [22], 将多层六角氮化硼转移到上一步制备好的下电极图形上; 3) 第二次光刻工艺形成阻变功能层胶图形, 用氧等离子体刻蚀方法 (50 W, 40 sccm, 40 s) 将六角氮化硼图形化; 4) 第三次光刻工艺形成上电极胶图形, 利用磁控溅射技术, 沉积 50 nm 的 Ta 电极材料, 最后通过剥离工艺得到 Ta 上电极图形, 完成 Ta/h-BN/Pt 器件的制备. 多层六角氮化硼是从 Graphene Supermarket 公司购买, 以环硼氮烷作为前驱体, 采用 CVD 方法生长在 20 μm 厚的 Cu 箔上.

图 1 (a) 给出了 Ta/h-BN/Pt 器件的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 六角氮化硼位于 Ta 上电极 (垂直方向) 和 Pt 下部电极 (水平方向) 之间, 器件尺寸是 4 μm × 4 μm. Ta/BN/Pt 器件的结构示意图如图 1 (b) 所示. 拉曼光谱可以用于分析由于氮和硼共价键的拉伸而导致的 h-BN 晶格振动模式. 拉曼测试样品为转移到 SiO_2/Si 衬底上的六角氮化硼薄膜, 用于拉曼测试的激发波长为 532 nm. 图 1 (c) 中的拉曼光谱显示 1370 cm^{-1} 处有一个主峰, 对应于 h-BN 的 E_{2g} 振动模式, 证明该材料是 h-BN [23,24]. 图 1 (d) 给出了 Ta/BN/Pt 器件纵向剖面的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 照片, 图中红色虚线之间为 h-BN 区域, 清楚地显示出具有规则排列的 h-BN 层状结构. 图 1 (d) 中的插图为六角氮化硼区域的快速傅里叶变换 (FFT) 结果, 显示出 h-BN 区域的多层结构的层间距离约为 0.34 nm, 与单晶 h-BN 的层间距离相同 [25], 进一步证明了该区域为 h-BN 多层薄膜.

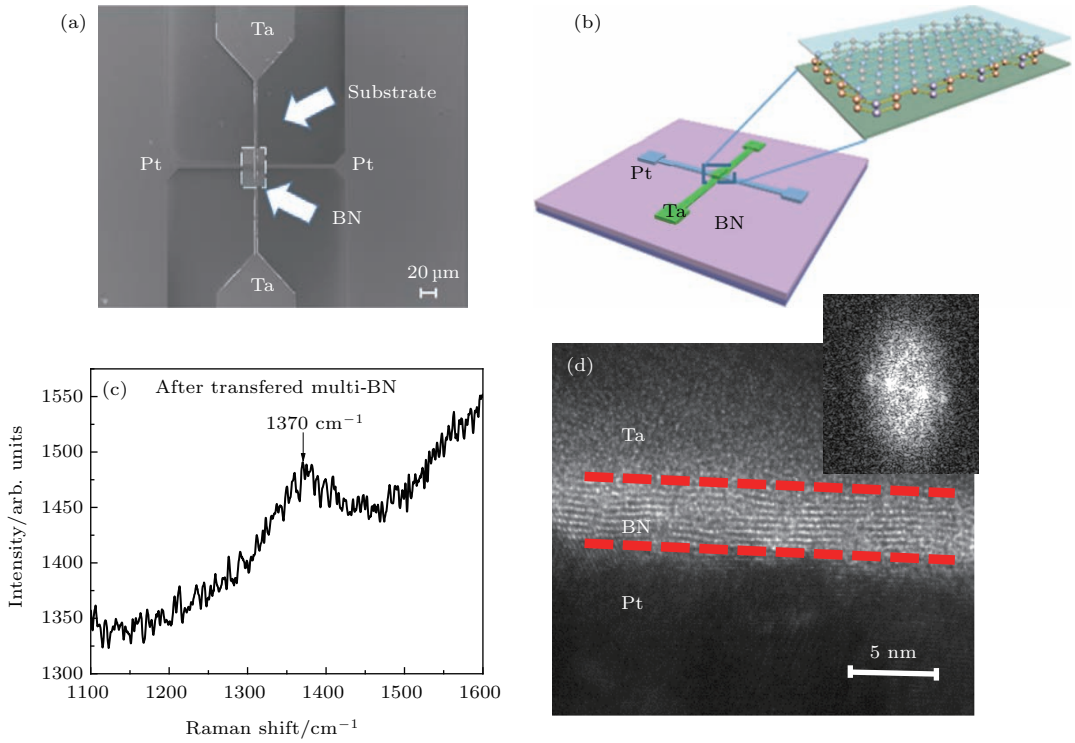


图 1 (a) 器件 SEM 图; (b) Ta/h-BN/Pt 器件示意图; (c) 转移到 SiO_2/Si 衬底上的六角氮化硼拉曼光谱; (d) HRTEM 图显示了整个器件结构, 插图为相应的六角氮化硼 FFT 图像

Fig. 1. (a) SEM image of the device; (b) the schematic structure of Ta/BN/Pt device; (c) Raman spectrum of the transferred h-BN thin film on a SiO_2/Si substrate; (d) a HRTEM image shows the overall structure of the device and the corresponding FFT pattern (inset) of the h-BN region.

器件的电学测量在 Agilent B1500 半导体参数分析仪上进行, 测试在大气环境下进行, 温度约为 300 K. 在测试过程中, 电压信号加在 Ta 上电极, Pt 下电极始终处于接地状态. 器件在电压脉冲条件下的电学性能通过脉冲发生器/快速测量单元 (WGF-MU, B1530A) 进行表征, 该模块可以在电压脉冲测量的同时获得电流响应.

3 结果与讨论

Ta/h-BN/Pt 器件的电流-电压 (I-V) 特性如图 2 (a) 所示, 它具有明显的滞回行为. Ta/h-BN/Pt 器件的初始态为高阻态 (high resistance state, HRS), 在 0.2 V 偏压下读出的电阻值为 33 kΩ, 在正向扫描电压下, 器件由 HRS 向低阻态 (low resistance state, LRS) 转变, 实现 SET 操作; 而在负向扫描电压下, 器件由 HRS 转变回到 LRS, 实现 RESET 操作, 表现出双极性阻变行为, 高低阻值分别为 33 kΩ 与 2.1 kΩ. 由图 2 (a) 可知, 当正向扫描电压加到 Ta 电极上时, 流过器件的电流逐渐增加, 在 1.5 V 附近出现一个明显的电流突变过程, 器件从 HRS 变为 LRS. 但是, 对于在同一 Si 片上同一批工艺制备的不含 h-BN 薄膜的 Ta/Pt 参考器件, 在正向和负向电压扫描中都没有观察到阻变行为, 仅具有金属电阻的特性, 如图 2 (b) 所示. 对比结果表明, Ta/h-BN/Pt 器件的双极性电阻转变行为来源于六角氮化硼薄膜.

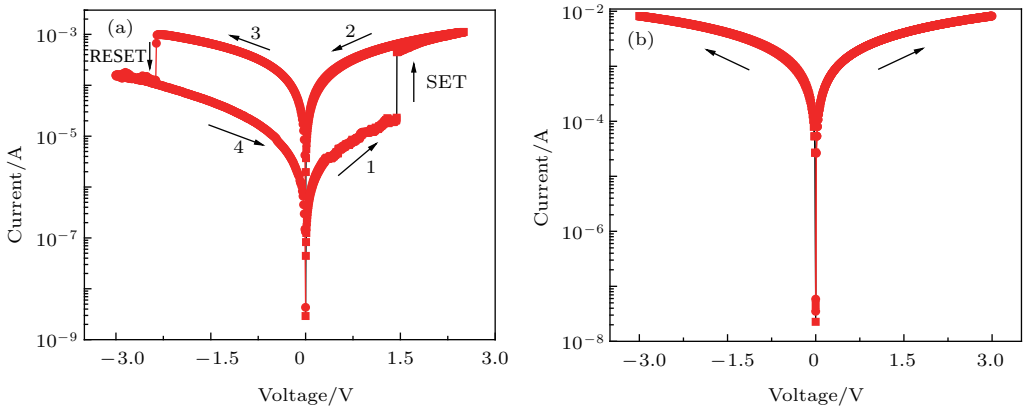


图 2 (a) 具有六角氮化硼 Ta/h-BN/Pt 器件和 (b) 没有六角氮化硼 Ta/Pt 器件的 I-V 曲线, 图中箭头表示电压扫描方向

Fig. 2. The I-V relationships of the devices (a) with h-BN and (b) without h-BN. Arrows indicate the voltage sweeping direction.

图 3 (a) 显示了 Ta/h-BN/Pt 器件在 100 个 I-V 循环操作下的曲线, 所有 100 个循环都表现出类似的双极性电阻转变特性, 且具有高度重复性, 证明该器件具有良好的抗疲劳特性. 通常情况下, 阻变器件需要一个较大电压的初始化操作来诱导器件后续稳定的电阻转变行为, 这个操作通常称为电激活过程 (forming). 但是, 由图 3 (a) 可知, 我们制备的 Ta/h-BN/Pt 器件不需要电激活过程——它的第一个 I-V 曲线与之后的其他曲线基本一致. 这个特性有利于提高忆阻器件的可靠性和简化外围读写电路的复杂度. 另外, 该器件具有自限流特性, 通过它的最大电流受电极和界面电阻的限制, 有利于消除 SET 编程期间由电流过冲引起的可靠性问题 (器件击穿). 同时, 我们也研究了 Ta/h-BN/Pt 器件的 HRS 和 LRS 的数据保持特性, 如图 3 (b) 所示. 首先通过 SET 和 RESET 操作将器件分别置位到 HRS, LRS; 然后用 0.2 V 读电压每隔 2 秒读一次 HRS, LRS 阻值. 经过 10^4 s 后, HRS 和 LRS 都没有出现明显的退化. 图 3 (c) 给出了 Ta/BN/Pt 器件的 $V_{\rm SET}$ 和 $V_{\rm RESET}$ 的累积概率分布图, SET 电压和 RESET 电压分别分布在 1.5 V 和 −2.5 V 左右, 表明该器件具有均匀的 SET 和 RESET 电压. 器件的 HRS 与 LRS 的累积概率分布图, 如图 3 (d) 所示, 从图中可看出, HRS 和 LRS 的电阻值离散性较小, 存储窗口 ($R_{\rm HRS}/R_{\rm LRS}$) 大于一个数量级, 满足高性能非易失存储器的要求 [26]. 上述结果表明, 基于六角氮化硼的忆阻器具有较好的阻变存储特性, 包括不需要初始电激活操作、自限流特性、转变参数离散性小、良好的抗疲劳和保持性能等.

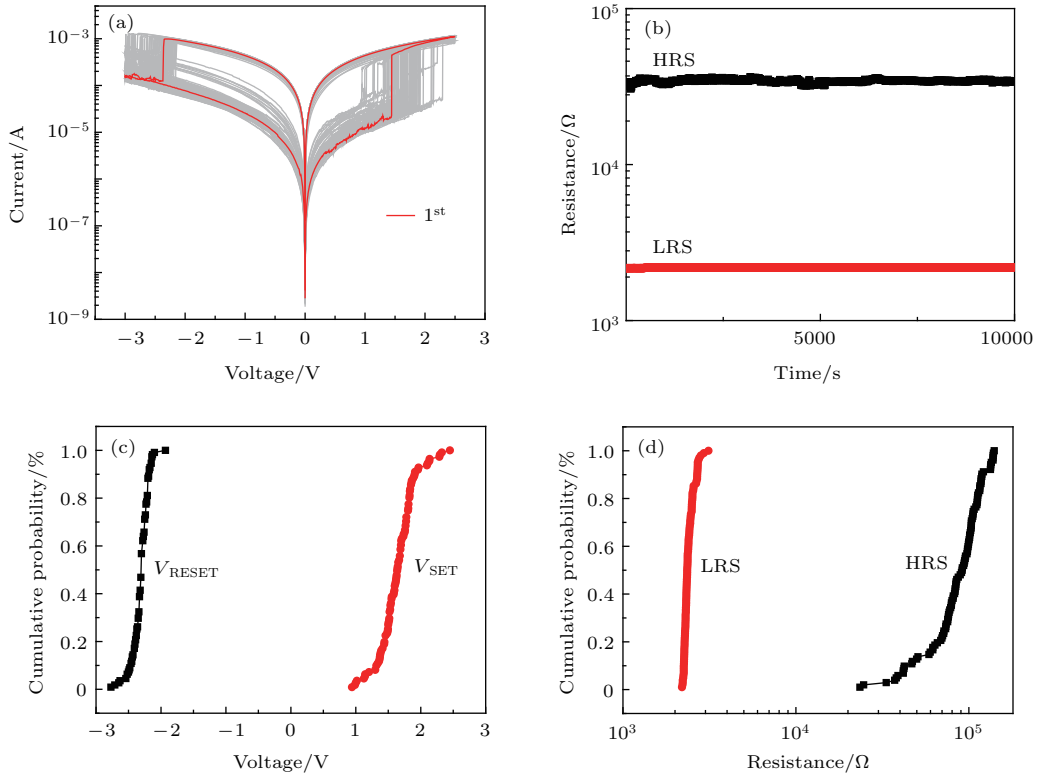


图 3 (a) 器件 100 次 *I-V* 扫描循环; (b) 器件在室温下的数据保持特性; (c) V_{SET}/V_{RESET} 的累积概率分布; (d) HRS 与 LRS 阻值的累积概率分布

Fig. 3. (a) The endurance of the device at 100 cycles of voltage sweeping; (b) retention properties at room temperature; the cumulative probability of (c) V_{SET}/V_{RESET} and (d) HRS/LRS for the Ta/BN/Pt device.

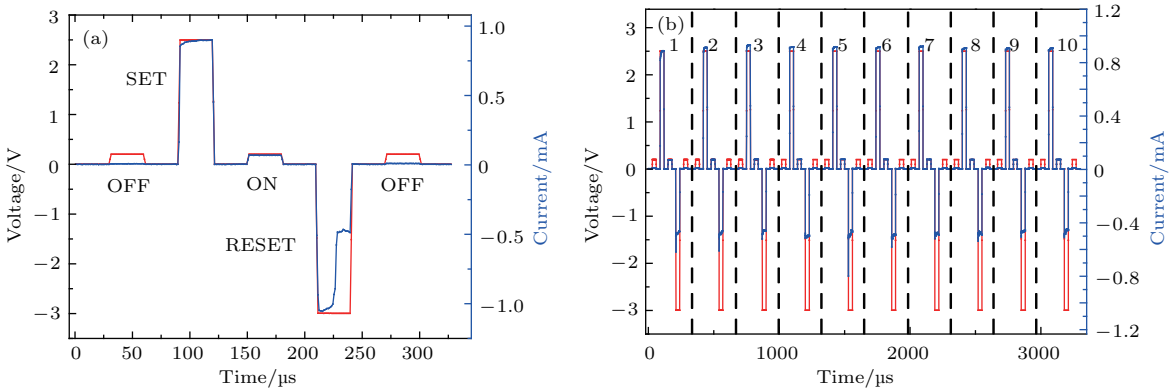


图 4 (a) 脉冲模式下器件的读写操作; (b) 10 次连续的脉冲读写循环操作

Fig. 4. (a) The read-write-read-erase-read operation of the device under pulse mode; (b) 10 times sequential switching cycles under pulse mode.

存储器实际应用中都是采用脉冲编程方式, 因此我们进一步对器件在脉冲模式下的阻变性能进行了研究. 图 4 (a) 给出了器件的转变速度, 红线是加在器件两端的电压脉冲, 蓝线是器件两端测量的电流值. 通过读 (Read)—编程 (SET)—读 (Read)—擦除 (RESET)—读 (Read) 脉冲序列的设计, 能够实现器件的连续脉冲操作. 测试过程中, 编程脉冲 (28 μs, 2.5 V) 是用来将器件从 HRS 转变为 LRS, 而擦除脉冲 (28 μs, −3 V) 是用来将器件从 LRS 转变为 HRS. 每个编程和擦除脉冲后面都跟着一个小电压的读脉冲 (0.2 V, 28 μs), 读脉冲的作用是来检查器件的当前阻态, 小电压读脉冲不会对器件的阻态产生影响. 从图 4 (a) 可以看出, 经过编程脉冲操作后, 紧跟着的读脉冲及其相应的电流响应表明器件处于 LRS, 证明编程操作成功. 相似地, 跟在擦除操作后的读脉冲及其相应的电流响应表

明器件处于HRS, 即成功进行了擦除操作. 图4 (b)给出了在脉冲模式下10次连续的循环操作, 证明了该器件在脉冲模式下能够连续工作.

图5显示了器件由一系列正脉冲(2.5 V, 28 μs)以及一系列负脉冲(−3 V, 28 μs)连续编程后的结果. 在每个编程脉冲之后用0.2 V的电压脉冲来测量器件电导. 如图5所示, 施加正向的增强电压脉冲能逐渐增加忆阻器的电导, 而施加负向的抑制电压能逐渐减小忆阻器的电导. 上述现象表明该器件能够模拟生物体中神经突触权重的长时程增强(long-term potentiation, LTP)和长时程抑制(long-term depression, LTD)行为[27].

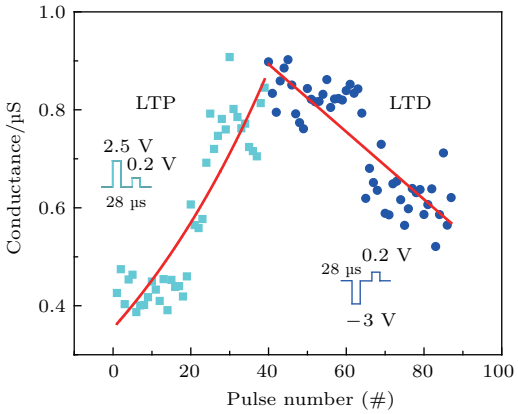


图5 在连续正向或负向脉冲下, 器件的电导相应地连续增加或减小, 其中在每个脉冲后跟着一个0.2 V的读脉冲用来测量器件的电导; 正向脉冲2.5 V, 28 μs; 负向脉冲−3 V, 28 μs

Fig. 5. The device conductance continuously increases or decreases by consecutive potentiating or depressing pulses. The conductance is measured at 0.2 V after each pulse and the read current is plotted. Potentiation pulses: 2.5 V, 28 μs; depression pulses: −3 V, 28 μs.

普遍认为忆阻器的电致阻变效应是由阻变功能层中导电细丝的形成和破灭主导的[15,26]. Qian等[20]利用透射电子显微镜表征技术, 证明了Ag/h-BN/Cu忆阻器中的电阻转变是由Ag导电细丝的形成和破灭主导的, 而Ag导电细丝来源于活性金属Ag电极. Lanza课题组[21]证明了Au/Ti/h-BN/Cu和G/h-BN/G两类器件的双极性电阻转变行为都是由B空位导电细丝形成或破灭主导的. 鉴于我们的Ta/h-BN/Pt器件中不含活性电极Ag, 因此排除了活性电极金属形成导电细丝的可能性, 其电阻转变行为主要由B空位导电细丝机理主导. 当Ta电极上施加足够大的正向偏压时, 氮化硼中的硼氮共价键断裂形成离子, 与N离子相比, B离子更容易移动. 在电场作用下B离子朝着h-BN/Pt界面移动, 并在材料内部产生B空位, 形成B空位导电细丝, 器件从HRS变为LRS. 在相反的偏压下, h-BN/Pt界面的B离子向Ta电极方向迁移, 部分填补B空位, 使得导电细丝局部断开, 器件从LRS变为HRS. 通常, CVD生长的氮化硼薄膜含有较多的缺陷(如空位, 晶界等), 这些缺陷有助于器件发生电阻转变行为, 使得Ta/h-BN/Pt器件不需要初始电激活过程来诱导后续的电阻转变行为. 同时, 在正向SET电压操作下, 氮化硼中的B空位向阴极Pt移动, 从而在h-BN/Pt界面处形成富B的氮化硼层, 具有较大的界面电阻, 使得器件具有自限流特性.

4 总 结

本文研究了基于六角氮化硼的忆阻器的非易失性存储特性和神经突触仿生功能. 该器件表现出较好的非易失性存储特性, 包括免激活特性、自限流特性、均匀性好、抗疲劳和保持特性较好等. 另外, 本文首次报道了基于六角氮化硼的忆阻器具有连续可调的电导状态, 可用于模仿生物神经突触权重的长时程增强和抑制行为.

参考文献

[1] Prakash A, Maikap S, Lai C S, Lee H Y, Chen W S, Chen F T, Tsai M J 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 04DD06
[2] Lee H Y, Chen Y S, Chen P S, Wu T Y, Chen F, Wang C C, Tzeng P J, Tsai M J, Lien C 2010 *IEEE Electron Dev. Lett.* **31** 44
[3] Su S, Jian X C, Wang F, Han Y M, Tian Y X, Wang X Y, Zhang H Z, Zhang K L 2016 *Chin. Phys. B* **25** 107302
[4] Tan T, Guo T, Wu Z, Liu Z 2016 *Chin. Phys. B* **25** 117306
[5] Gao X P, Fu L P, Chen C B, Yuan P, Li Y T 2016 *Chin. Phys. B* **25** 106102
[6] Park W Y, Kim G H, Seok J Y, Kim K M, Song S J, Lee M H, Hwang C S 2010 *Nanotechnology* **21** 195201
[7] Wen X Z, Chen X, Wu N J, Ignatiev A 2011 *Chin. Phys. B* **20** 097703
[8] Yang J J, Zhang M X, Strachan J P, Miao F, Pickett M D, Kelley R D, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 232102
[9] Li Y T, Long S B, Lü H B, Liu Q, Wang Q, Wang Y, Zhang S, Lian W T, Liu S, Liu M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017305
[10] Shi T, Yin X B, Yang R, Guo X 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 9338

[11] Zhao J W, Liu F J, Huang H Q, Hu Z F, Zhang X Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 065201
[12] Shi T, Yang R, Guo X 2016 *Solid State Ionics* **296** 114
[13] Shi T, Wu J F, Liu Y, Yang R, Guo X 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700046
[14] Yao J, Lin J, Dai Y H, Ruan G D, Yan Z, Li L, Zhong L, Natelson D, Tour J M 2012 *Nat. Commun.* **3** 1101
[15] Liu S, Lu N, Zhao X, Xu H, Banerjee W, Lü H, Long S, Li Q, Liu Q, Liu M 2016 *Adv. Mater.* **28** 10623
[16] Hong S K, Kim J E, Kim S O, Cho B J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 044506
[17] Sangwan V K, Jariwala D, Kim I S, Chen K S, Marks T J, Lauhon L J, Hersam M C 2015 *Nat. Nanotech.* **10** 403
[18] Park S, Lee J, Kim H S, Park J B, Lee K H, Han S A, Hwang S, Kim S W, Shin H J 2015 *ACS Nano* **9** 633
[19] Yin J, Li J, Hang Y, Yu J, Tai G, Li X, Zhang Z, Guo W 2016 *Small* **12** 2942
[20] Qian K, Tay R Y, Nguyen V C, Wang J, Cai G, Chen T, Teo E H T, Lee P S 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 2176
[21] Puglisi F M, Larcher L, Pan C, Xiao N, Shi Y, Hui F, Lanza M 2016 *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* San Francisco, USA, December 3–7, 2016 p6651209
[22] Suk J W, Kitt A, Magnuson C W, Hao Y, Ahmed S, An J, Swan A K, Boldberg B B, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **5** 6916
[23] Meng J, Zhang X, Wang Y, Yin Z, Liu H, Xia J, Wang H, You J, Jin P, Wang D, Meng X M 2017 *Small* **13** 1604179
[24] Song L, Ci L, Lu H, Sorokin P B, Jin C, Ni J, Kvashnin A G, Kvashnin D G, Lou J, Yakobson B I, Ajayan P M 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
[25] Shi Y, Hamsen C, Jia X, Kim K K, Reina A, Hofmann M, Hsu A L, Zhang K, Li H, Juang Z Y, Dresselhaus M S, Li L J, Kong J 2010 *Nano Lett.* **10** 4134
[26] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
[27] Jo S H, Chang T, Ebong I, Bhadviya B B, Mazumder P, Lu W 2010 *Nano Lett.* **10** 1297

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

Two-dimensional hexagonal boron nitride based memristor*

Wu Quan-Tan[1)2)] Shi Tuo[1)2)] Zhao Xiao-Long[1)] Zhang Xu-Meng[1)2)] Wu Fa-Cai[1)]
Cao Rong-Rong[1)2)] Long Shi-Bing[1)2)] Lü Hang-Bing[1)2)] Liu Qi[1)2)†] Liu Ming[1)2)]

1) (*Key Laboratory of Microelectronic Devices and Integrated Technology, Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 26 August 2017; revised manuscript received 13 September 2017)

Abstract

Hexagonal boron nitride (h-BN) based resistive switching device is fabricated with the multilayer h-BN film serving as an active material. The device shows the coexistence of forming-free and self-compliance bipolar resistive switching behavior with reproducible switching endurance and long retention time. Moreover, the device in pulse mode shows analog resistive switching characteristics, i.e. the resistance states can be continuously tuned by successive voltage pulses. This suggests that the device is also capable of mimicking the synaptic weight changes in neuromorphic systems.

Keywords: hexagonal boron nitride, resistive switching, memristor, neuromorphic

PACS: 73.40.Rw, 77.80.Fm, 72.20.–i, 85.35.–p **DOI:** 10.7498/aps.66.217304

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61521064, 61422407, 61474136, 61334007, 61404164, 61574166, 61522408), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2017YFB0405603, 2016YFA0201803), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDPB0603).

† Corresponding author. E-mail: liuqi@ime.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

基于毫米级单晶石墨烯的倍频器性能研究

高庆国　田猛串　李思超　李学飞　吴燕庆

Gigahertz frequency doubler based on millimeter-scale single-crystal graphene

Gao Qing-Guo　Tian Meng-Chuan　Li Si-Chao　Li Xue-Fei　Wu Yan-Qing

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 217305 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.217305
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217305
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

硅烯中受电场调控的体能隙和朗道能级
Electric field controlled energy gap and Landau levels in silicene
物理学报.2015, 64(8): 087302　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087302

一维石墨烯超晶格上的氢吸附
Hydrogen adsorption on one-dimensional graphene superlattices
物理学报.2014, 63(19): 197301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197301

单层与双层石墨烯的光学吸收性质研究
Optical absorptions in monolayer and bilayer graphene
物理学报.2013, 62(18): 187301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187301

旋转双层石墨烯的电子结构
Electronic structure of twisted bilayer graphene
物理学报.2013, 62(15): 157302　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.157302

二维 Li+BC_3 结构高储氢容量的研究
Study of the high hydrogen storage capacity on 2D Li+BC_3 complex
物理学报.2013, 62(13): 137301　http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.137301

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

基于毫米级单晶石墨烯的倍频器性能研究*

高庆国[1)2)] 田猛串[1)2)] 李思超[1)2)] 李学飞[1)2)] 吴燕庆[1)2)†]

1) (华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074)

2) (华中科技大学, 国家脉冲强磁场科学中心 (筹), 武汉 430074)

(2017 年 8 月 28 日收到; 2017 年 10 月 10 日收到修改稿)

石墨烯作为一种拥有高电子迁移率和高饱和速度的二维材料, 在射频电子学领域具有很大的应用潜力, 引起了人们广泛的研究兴趣. 近些年随着化学气相沉积制备石墨烯技术的发展, 高质量大尺寸的单晶石墨烯生长技术也愈加成熟. 本文基于化学气相沉积生长的毫米级单晶石墨烯, 在高介电常数介质上制备出高性能的石墨烯倍频器, 并且对其倍频特性做了系统的研究. 研究结果表明: 在输入信号频率为 1 GHz 时, 倍频增益可以达到 −23.4 dB, 频谱纯度可以达到 94%. 研究了不同漏极偏压以及输入信号功率下倍频增益的变化特性, 随着漏极偏压以及输入信号功率的增加, 倍频增益增加. 对具有不同跨导和电子空穴电导对称性的器件的倍频增益和频谱纯度随输入信号频率 $f_{\rm in}$ 的变化关系进行了研究. 结果表明, 跨导对于倍频增益影响显著, 在 $f_{\rm in}$ = 1 GHz 时器件的频谱纯度差别不大, 均大于 90%, 但是随着 $f_{\rm in}$ 增加至 4 GHz, 电子空穴电导对称性较差的器件频谱纯度下降至 42%, 电子空穴电导对称性较好的器件仍能保持 85% 的频谱纯度. 这是电子空穴电导对称性和电子空穴响应速度共同作用的结果. 本文的研究结果对于高性能石墨烯倍频器设计具有一定的指导意义.

关键词: 单晶石墨烯, 倍频器, 倍频增益, 频谱纯度

PACS: 73.22.Pr, 73.40.Qv, 73.50.Mx, 73.63.–b **DOI:** 10.7498/aps.66.217305

1 引 言

石墨烯具有极高的电子迁移率以及高饱和速度等特性, 在射频电子学领域具有很大的应用潜力[1]. 因此关于石墨烯的射频特性研究一直是其应用研究的一个重要方向. 现阶段, 文献中报道的石墨烯射频晶体管的截止频率已经可以超过 300 GHz[2], 最大振荡频率也可以达到 200 GHz[3]. 同时, 基于石墨烯晶体管的倍频器[4−8]、混频器[9,10]和相位探测器[11]等具有实用功能的电路也已有许多文献报道. 在石墨烯射频集成电路方面, Han 等[12]使用互补金属氧化半导体兼容的工艺过程制作了石墨烯射频接收机, 通过放大、滤波、下变频三级电路实现了射频接收机的无线通信功能. Yu 等[13]基于 SiC 外延石墨烯制作了单片微波集成电路, 在 Ku 波段实现了 3.4 dB 的小信号增益. Habibpour 等[14]基于 SiC 外延石墨烯制作了晶圆级毫米波集成电路, 可以对千兆比特每秒的载波信号进行解码和编码, 实现了高速率石墨烯收发机. 其中, 基于石墨烯双极性输运特性的石墨烯倍频器, 使用单个晶体管就可以实现高频谱纯度的倍频功能, 相较于传统的二极管和晶体管倍频器, 可以省去一些复杂的滤波电路简化电路结构, 具有明显的电路结构优势[4].

作为一种大面积可控的高质量石墨烯制备方法, 化学气相沉积 (CVD) 生长石墨烯一直是研究的热点. 因为单晶石墨烯具有晶格缺陷少、无晶界、质量高等特点, CVD 大单晶石墨烯生长成为近些年的研究热点[15−18]. Zhou 等[16]使用惰性气体气

* 国家自然科学基金 (批准号: 61390504, 61574066, 11404118) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yqwu@hust.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

氛退火显著降低了石墨烯在铜箔上的成核密度, 实现了5 mm尺寸的单晶石墨烯生长, 测试得到的载流子迁移率为16000 $cm^2/(V·s)$; 并且对单晶和多晶石墨烯晶体管进行了统计研究, 表明单晶石墨烯晶体管具有更高的平均迁移率和开态电流, 且具有更加均一的性能. Hao等[17]在生长过程中通入氧气降低了成核密度, 生长出1 cm尺寸的大单晶石墨烯, 电学测试表明在温度为1.7 K的情况下, 载流子迁移率可以达到65000 $cm^2/(V·s)$, 室温下载流子迁移率可以达到30000 $cm^2/(V·s)$. Wu等[18]使用局域供碳技术, 在铜镍合金上成功生长出1.5 in (1 in = 2.54 cm)的单晶石墨烯, 室温下的霍尔迁移率可达20000 $cm^2/(V·s)$.

随着研究的深入, 高质量的大单晶石墨烯生长技术越来越成熟. 但是, 目前关于大单晶石墨烯的射频特性研究仍然局限于晶体管的截止频率以及最大振荡频率[19], 缺少功能性电路研究. 高介电常数介质上的石墨烯晶体管的直流电学特性研究结果表明, 采用HfO_2作为介质材料相较于采用传统的SiO_2作为介质材料有助于提升石墨烯晶体管的迁移率[20]. 本文基于高质量的毫米级单晶石墨烯, 采用高介电常数HfO_2介质, 对毫米级单晶石墨烯的倍频性能进行了研究. 在频率为1 GHz的输入信号下, 得到了−23.4 dB的倍频增益和94%的频谱纯度. 本文研究了漏极偏压以及输入信号功率对倍频增益的影响, 对比了具有不同跨导和电子空穴电导对称性的晶体管的倍频特性. 分析表明, 石墨烯倍频器的增益主要受晶体管跨导的影响, 而频谱纯度则受到电子空穴电导对称性和响应速度的共同影响.

2 毫米级单晶石墨烯的生长和器件制备工艺

2.1 毫米级单晶石墨烯的生长和转移

本文使用低压CVD的方法, 在铜箔上生长毫米级单晶石墨烯. 在生长过程中, 采用氩气退火和降低甲烷分压两种方式来降低石墨烯的成核密度. 首先, 对铜箔用0.15 mol/L的过硫酸铵溶液处理6 min, 随后用去离子水浸泡除去残留的过硫酸铵. 接着将铜箔包成铜盒子放进3 in的石英管中, 在氩气氛围下升温至1070 °C. 然后在氩气氛围下退火1 h来降低石墨烯的成核密度. 接着通入60 sccm的氢气和0.4 sccm的甲烷开始石墨烯生长, 生长10 h后将炉体移开快速降温.

石墨烯的转移采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)辅助转移的方式, 以过硫酸铵作为铜箔的刻蚀剂. 首先在生长有石墨烯的铜箔上均匀旋涂一层PMMA, 然后用热板120 °C加热5 min将PMMA烘干. 随后将铜箔放进准备好的过硫酸铵溶液(0.15 mol/L)里刻蚀6 h左右, 待铜箔刻蚀完全后将石墨烯捞到待转移的衬底上晾干. 然后将样品放进盛有丙酮的培养皿中, 浸泡8 h将PMMA除掉. 图1 (a)为转移到HfO_2/Si衬底上的毫米级单晶石墨烯的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)照片. 图1 (b)为HfO_2/Si上的石墨烯拉曼谱, $I_{2D}/I_G > 2$并且没有明显的D峰, 表明生长转移得到了高质量的石墨烯.

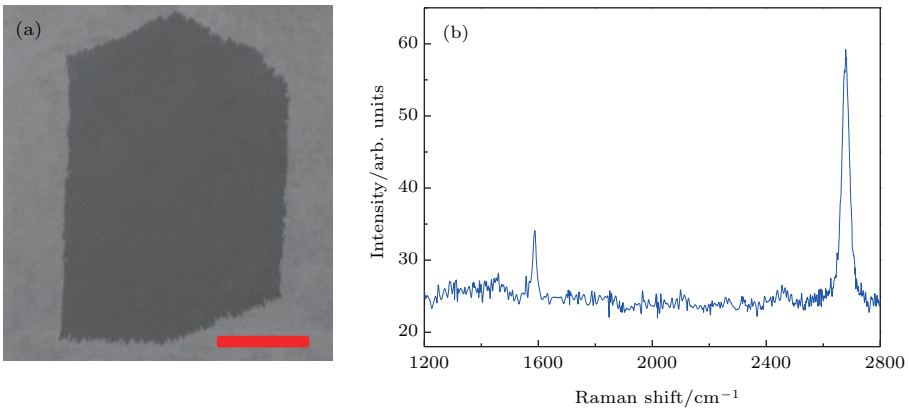


图1 (a) 转移到24 nm HfO_2/Si衬底上的毫米级单晶石墨烯SEM照片, 比例尺500 μm; (b) 24 nm HfO_2/Si衬底上的石墨烯拉曼表征

Fig. 1. Characterization of millimeter-scale single-crystal graphene transferred on 24 nm HfO_2/Si substrates: (a) SEM image, scale bar 500 μm; (b) Raman spectrum.

2.2 器件制备工艺

首先, 将石墨烯转移到原子层沉积(ALD)生长24 nm HfO_2的高阻硅(> 10000 Ω·cm)衬底上. 随后, 采用传统的自上而下的工艺过程制备石墨烯晶体管. 第一步, 采用电子束曝光图形化源漏区域, 接着使用电子束蒸发沉积10 nm/50 nm的Ti/Au作为源漏接触金属. 第二步, 使用电子束曝光对沟道区域进行开窗, 接着依次使用电子束蒸发生长2 nm Al作为种子层, ALD生长15 nm Al_2O_3作为顶栅介质. 最后, 使用和源漏电极相同的工艺过程制作栅极. 图2给出了沟道长度为1 μm的器件完成后的光学显微镜照片以及沟道区域的SEM照片, 通过SEM照片可以看出器件的对准误差可以忽略不计.

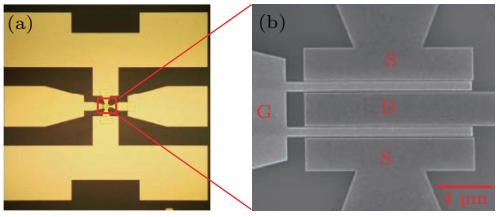


图2 (a) 沟道长度为1 μm的石墨烯晶体管的光学显微镜照片; (b) 沟道区域的SEM图像

Fig. 2. (a) Optical microscope image of graphene transistor with a gate length of 1 μm; (b) SEM image of the channel region.

3 电学测试结果

3.1 DC电学测试结果

器件的转移特性曲线以及对应的跨导随V_g的变化如图3所示. 器件A的栅极长度为1 μm, 最大跨导接近300 μS/μm. 如图3(a)所示, 器件A狄拉克点接近0 V, 这有助于降低器件在倍频器测试时所需的偏置电压. 根据石墨烯倍频器的工作原理, 如果狄拉克点为0 V则不需要加偏置电压就可以完成倍频功能[4]. 器件B的栅极长度为0.28 μm, 如图3(b)所示在狄拉克点两侧具有较好的电子空穴电导对称性, 最大跨导约为130 μS/μm. 器件A和B具有不同程度的电子空穴电导对称性, 我们认为是器件工艺过程中的掺杂程度不同导致的. 为了得到石墨烯晶体管的迁移率, 本文对栅极长度$L_g = 40$ μm和$W = 12$ μm的器件进行了拟合[21], 得到的载流子迁移率为3300 $cm^2/(V·s)$. 此外, 在4.3 K的温度下, 毫米级单晶石墨烯的霍尔迁移率可以超过10000 $cm^2/(V·s)$. 本文使用传输线模型提取的接触电阻约为130 Ω·μm. 为了避免受到大气中水分子和氧原子的掺杂, 器件的测试均在真空下进行.

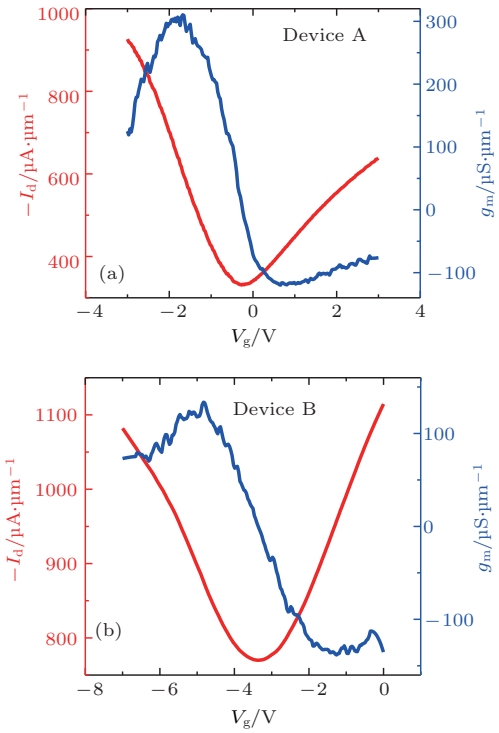


图3 $V_d = -1.5$ V时石墨烯晶体管的转移特性曲线以及对应的跨导随V_g的变化关系 (a) 器件A, $L_g = 1$ μm; (b) 器件B, $L_g = 0.28$ μm

Fig. 3. Transfer characteristic and corresponding trans-conductance g_m of graphene transistor at $V_d = -1.5$ V: (a) Device A, $L_g = 1$ μm; (b) device B, $L_g = 0.28$ μm.

3.2 倍频器测试

倍频器的测试电路示意图见图4. 通过在栅极施加一个DC偏置电压使器件偏置在狄拉克点, 同时通过偏置器在栅极施加特定频率的射频输入信号, 由于石墨烯的双极性转移特性, 在漏极就可以得到频率翻倍后的输出信号. 在图4中输入信号、石墨烯的晶体管转移特性曲线和输出信号分别用不同颜色的实线表示. 在测试过程中使用的信号源为安捷伦N5183B信号发生器, 示波器和频谱仪分别为安捷伦DSA90804A和N9020A.

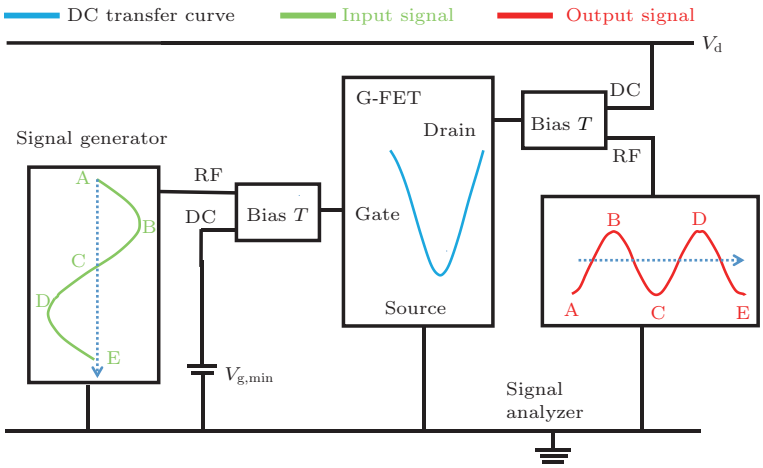


图 4 石墨烯倍频器测试电路示意图

Fig. 4. Test circuit for graphene frequency doublers.

在完成基本的直流表征后, 本文首先对器件 A 的倍频性能进行了测试. 图 5 (a) 和图 5 (b) 分别为时域和频域的测试结果, 其中输入信号频率 $f_{\rm in}$ = 1 GHz, 输入功率 $P_{\rm in}$ = 10 dBm, 漏极偏压 $V_{\rm d}$ = 1.5 V. 在图 5 (a), 输入信号用红色实线表示, 倍频后的信号用蓝色实线表示, 可以看出完好的倍频波形. 根据图 5 (b) 中 f = 2 GHz 的信号峰的功率, 考虑到线缆的损耗情况, 器件 A 的倍频增益为 −23.4 dB. 倍频后的信号峰高于 f = 1 GHz 的信号峰 12 dB. 通过公式 $Purity = P_{\rm 2out}/P_{\rm out}$, 可以计算得到倍频后的频谱纯度为 94% [5]. 表 1 为与文献中报道的工作频率相近器件的倍频增益和频谱纯度的直接比较, 可以看出, 器件 A 倍频增益超过了同等频率下多数文献中报道的结果, 同时频谱纯度可以达到 94%. 这是采用高质量的毫米级单晶石墨烯作为沟道材料以及高介电常数介质作为介电材料共同作用下的结果.

表 1 与文献相近工作频率石墨烯倍频器比较

Table 1. Comparison of graphene frequency doubler work at similar frequency.

	$f_{\rm in}$/GHz	$f_{\rm out}$/GHz	Conversion gain/dB	Spectral purity/%
Ref.[5]	0.7	1.4	−30	> 90
Ref.[7]	1.05	2.1	−46	> 90
Ref.[8]	1	2	−28	—
Our work (device A)	1	2	−23	94

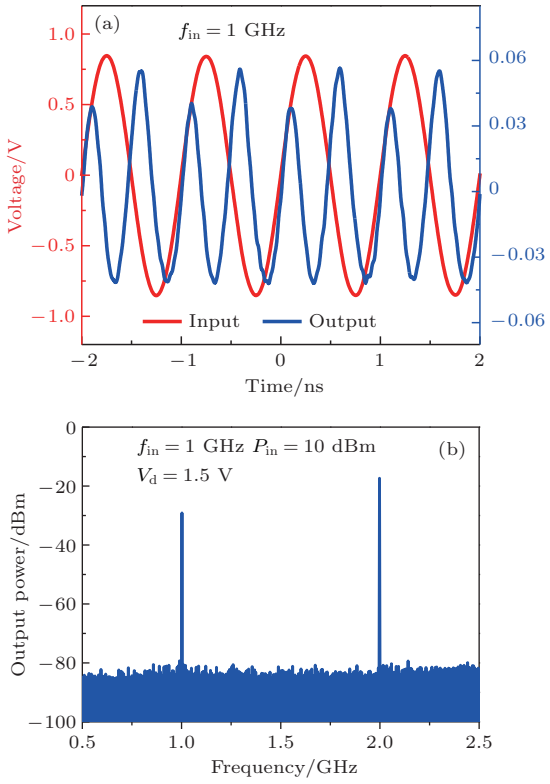


图 5 输入信号频率 $f_{\rm in}$ = 1 GHz 时器件 A 的倍频测试结果 (a) 通过示波器测试出的时域波形图; (b) 通过频谱仪测试出的频域频谱图

Fig. 5. Measurement results of graphene frequency doubler for device A at $f_{\rm in}$ = 1 GHz: (a) Time domain result measured by an Agilent DSA90804A oscilloscope; (b) corresponding frequency domain result measured by an Agilent N9020A spectrum analyzer.

本文对不同 $V_{\rm d}$ 和不同 $P_{\rm in}$ 下石墨烯倍频器 A 的倍频增益进行了研究. 图 6 (a) 为在保持 $P_{\rm in}$ 以及

f_{in} 不变的情况下, 倍频增益随着 V_d 的依赖关系. 从图 6 (a) 中可以看出, 随着 V_d 的增加, 器件的倍频增益增加. 根据之前文献 [5] 的研究结果, 这是因为随着 V_d 的增加器件跨导随之增加. 图 6 (b) 为在保持 f_{in} 和 V_d 不变的情况下, 倍频增益随 P_{in} 的依赖关系. 从图 6 (b) 可以看出, 随着 P_{in} 的增加, 器件的倍频增益先增加后有所下降. 本文认为这是由于随着 P_{in} 的增加, 信号幅值增加, 在较小的幅值下器件跨导随幅值增大而增大; 当信号幅值超过最大跨导对应的电压点时, 随着信号幅值增加跨导会降低, 进而影响了倍频增益的提升.

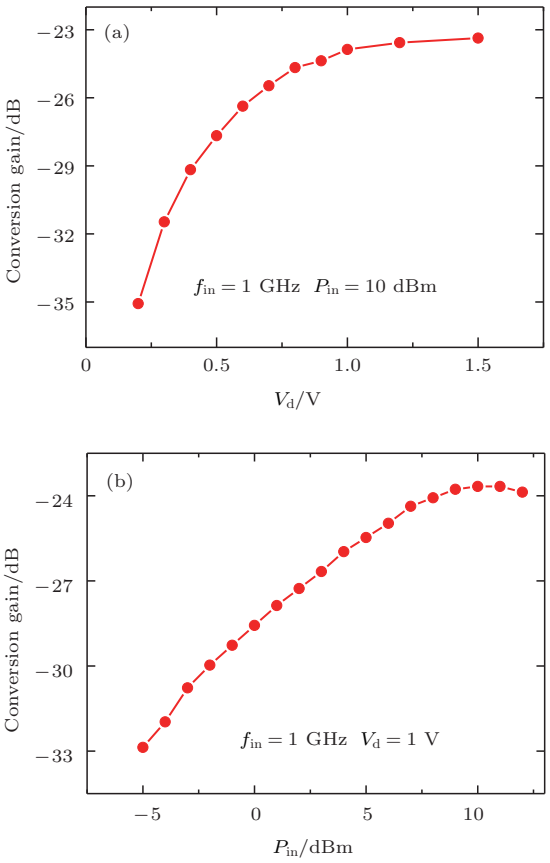


图 6 器件 A 倍频增益随着 (a) 漏极电压以及 (b) 输入信号功率的变化

Fig. 6. (a) Conversion gain at f_{in} = 1 GHz, P_{in} = 10 dBm plotted against V_d for device A; (b) conversion gain at f_{in} = 1 GHz, V_d = 1 V plotted against P_{in} for device A.

在与器件 A 相同的 P_{in} 和 V_d 条件下, 器件 B 在 f_{in} = 1 GHz 时倍频增益和频谱纯度分别为 −26.7 dB 和 95%. 倍频增益相对于器件 A 降低, 但是频谱纯度相对于器件 A 略有增加. 为了更系统地对比器件 A 和 B 的倍频特性, 本文在相同的 P_{in} 和 V_d、不同的 f_{in} 下对两者进行了研究. 如图 7 (a) 所示, 随着 f_{in} 的增加, 两个器件的倍频增益均下降并且具有相似的下降趋势和幅度; 器件 A 的倍频增益性能高于器件 B 约 4 dB, 这与器件 A 具有较大的跨导值相对应. 图 7 (b) 表示两个器件的频谱纯度随着 f_{in} 的依赖关系, 可以看出, 在输入信号为 1 GHz 的情况下, 器件 A 和 B 的频谱纯度相差不大, 但是随着频率的增加, 器件 A 的频谱纯度急剧下降; 在输入信号为 4 GHz 的情况下, 器件 A 的频谱纯度只有 42%, 但是器件 B 仍然具有 85% 的频谱纯度.

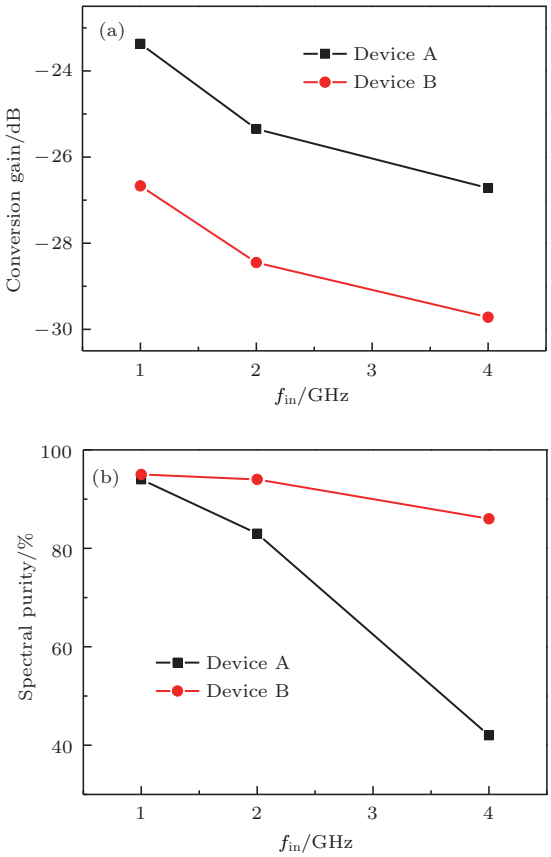


图 7 器件 A 和 B 的倍频性能随输入信号频率 f_{in} 的变化 (a) 倍频增益; (b) 频谱纯度

Fig. 7. Frequency dependence of (a) conversion gain and (b) spectral purity for device A and B.

4 讨 论

根据文献 [5, 6] 中的理论分析以及仿真结果, 石墨烯晶体管的跨导以及电子空穴电导对称性对倍频增益和频谱纯度影响显著. 本文直接对比了两个具有不同跨导和电子空穴电导对称性的器件, 通过实验验证了跨导对于倍频增益的显著影响. 从图 7 (b) 的测试结果来看, 在 1 GHz 频率下, 频谱纯度受到电子空穴电导对称性的影响不大. 但是随着输入信号频率的增加, 在输入信号为 4 GHz 的情况

下, 器件A和B频谱纯度差别较大. 表明在低频下石墨烯晶体管频谱纯度对于电子空穴电导对称性具有相对较大的容许度. 随着输入信号频率增加至4 GHz, 器件A的频谱纯度下降明显, 器件B则依旧可以保持85%的频谱纯度, 这是电子空穴电导对称性以及不同栅极长度的晶体管的电子空穴响应速度差异共同导致的[22]. 鉴于石墨烯的高迁移率和高饱和速度, 石墨烯倍频器有希望在更高频段实现应用. 对于更高频段的石墨烯倍频器, 首先应该尽量避免在工艺过程中的掺杂, 保持石墨烯的本征输运特性, 同时要把栅极长度缩短, 提升电子空穴的响应速度. 在保持高频谱纯度的同时, 提升倍频增益也是同等重要的, 选用高质量的石墨烯以及超薄的栅介质材料可以显著提升器件的跨导进而提升倍频增益.

5 结 论

本文基于HfO_2介质上高质量的毫米级单晶石墨烯, 首次对毫米级单晶石墨烯的倍频性能做了系统的研究, 同时对不同直流特性的石墨烯晶体管的倍频性能进行了比较. 在1 GHz的输入信号频率下, 毫米级单晶石墨烯倍频器倍频增益高达−23.4 dB, 同时保持着94%的频谱纯度, 超过同等工作频率下多数文献中的性能. 对于不同输入信号功率以及不同漏极偏压下的倍频增益研究表明石墨烯晶体管的跨导对于倍频增益影响显著. 在输入信号为1 GHz时, 频谱纯度对于石墨烯晶体管的电子空穴电导对称性具有较大的容许度. 但是随着输入信号频率的增加, 电子和空穴响应速度对于频谱纯度的影响开始显著, 频谱纯度受到器件电子空穴电导对称性和电子空穴响应速度的共同影响. 本文对于毫米级单晶石墨烯的倍频性能研究为制备更高性能的石墨烯倍频器提供了指导.

参考文献

[1] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487

[2] Wu Y, Jenkins K A, Valdes-Garcia A, Farmer D B, Zhu Y, Bol A A, Dimitrakopoulos C, Zhu W, Xia F, Avouris P 2012 *Nano Lett.* **12** 3062

[3] Wu Y, Zou X, Sun M, Cao Z, Wang X, Huo S, Zhou J, Yang Y, Yu X, Kong Y 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 25645

[4] Wang H, Nezich D, Kong J, Palacios T 2009 *IEEE Electron Dev. Lett.* **30** 547

[5] Wang H, Hsu A, Kim K K, Kong J, Palacios T 2010 *IEEE International Electron Devices Meeting* San Francisco, USA, December 6–8, 2010 p23.6.1

[6] Wang Z, Zhang Z, Xu H, Ding L, Wang S, Peng L M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 173104

[7] Liao L, Bai J, Cheng R, Zhou H, Liu L, Liu Y, Huang Y, Duan X 2011 *Nano Lett.* **12** 2653

[8] Lü H, Wu H, Liu J, Huang C, Li J, Yu J, Niu J, Xu Q, Yu Z, Qian H 2014 *Nanoscale* **6** 5826

[9] Andersson M A, Zhang Y, Stake J 2017 *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **65** 165

[10] Wang H, Hsu A, Wu J, Kong J, Palacios T 2010 *IEEE Electron Dev. Lett.* **31** 906

[11] Yang X, Liu G, Rostami M, Balandin A A, Mohanram K 2011 *IEEE Electron Dev. Lett.* **32** 1328

[12] Han S J, Garcia A V, Oida S, Jenkins K A, Haensch W 2014 *Nat. Commun.* **5** 3086

[13] Yu C, He Z, Liu Q, Song X, Xu P, Han T, Li J, Feng Z, Cai S 2016 *IEEE Electron Dev. Lett.* **37** 684

[14] Habibpour O, He Z S, Strupinski W, Rorsman N, Zirath H 2017 *Sci. Rep.* **7** 41828

[15] Gan L, Luo Z 2013 *ACS Nano* **7** 9480

[16] Zhou H, Yu W J, Liu L, Cheng R, Chen Y, Huang X, Liu Y, Wang Y, Huang Y, Duan X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2096

[17] Hao Y, Bharathi M, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B 2013 *Science* **342** 720

[18] Wu T, Zhang X, Yuan Q, Xue J, Lu G, Liu Z, Wang H, Wang H, Ding F, Yu Q 2016 *Nat. Mater.* **15** 43

[19] Wei Z, Fu Y, Liu J, Wang Z, Jia Y, Guo J, Ren L, Chen Y, Zhang H, Huang R, Zhang X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 117201

[20] Lakshmi Ganapathi K, Bhat N, Mohan S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 073105

[21] Kim S, Nah J, Jo I, Shahrjerdi D, Colombo L, Yao Z, Tutuc E, Banerjee S K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 062107

[22] Wu Y, Lin Y M, Bol A A, Jenkins K A, Xia F, Farmer D B, Zhu Y, Avouris P 2011 *Nature* **472** 74

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

Gigahertz frequency doubler based on millimeter-scale single-crystal graphene*

Gao Qing-Guo[1)2)] Tian Meng-Chuan[1)2)] Li Si-Chao[1)2)] Li Xue-Fei[1)2)] Wu Yan-Qing[1)2)†]

1) (*School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

2) (*Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 28 August 2017; revised manuscript received 10 October 2017)

Abstract

Graphene shows great potential applications in ultrahigh speed electronics due to its high carrier mobility and velocity. Nowadays, many radio frequency circuits based on graphene have been realized. For example, graphene frequency doubler is a promising option for signal generation at high frequencies. Graphene frequency doubler can achieve excellent spectral purity, because of its ambipolar transport and highly symmetric transfer characteristics. Here, we present high performance graphene frequency doublers based on millimeter-scale single-crystal graphene on HfO_2 and Si substrates. We achieve a high spectral purity degree of larger than 94% without any filtering and the conversion gain is -23.4 dB at $f_{\rm in} = 1$ GHz. The high conversion gain and spectral purity can be attributed to the high-quality millimeter-scale single-crystal graphene and high-quality high-κ substrates. Furthermore, we investigate the relation of conversion gain to source-drain voltage $V_{\rm d}$ and input signal power $P_{\rm in}$. The results show that the conversion gain increases with source-drain voltage increasing, and the conversion gain also increases with input signal power increasing. The dependence of conversion gain on $V_{\rm d}$ and $P_{\rm in}$ can be attributed to the transconductance increasing with $V_{\rm d}$ and $P_{\rm in}$. We compare the conversion gains and spectral purity degrees of graphene frequency doublers with different transconductances and electron-hole symmetries at different frequencies. The result shows that the conversion gain is larger for device with higher transconductance and the spectral purity has a moderate tolerance for the electron-hole symmetry of the graphene transistor at $f_{\rm in}$= 1 GHz. As the working frequency increases to 4 GHz, the spectral purity of the device with weak electron-hole symmetry decreases dramatically, while the spectral purity of the device with better electron-hole symmetry is kept around 85%. We attribute this phenomenon to the different carrier transit times and different electron-hole symmetries of graphene transistors. In conclusion, the short channel graphene transistor with ultrathin gate dielectric and high electron-hole symmetry is needed in order to achieve high performance graphene frequency doubler.

Keywords: single-crystal graphene, high frequency doubler, conversion gain, spectral purity

PACS: 73.22.Pr, 73.40.Qv, 73.50.Mx, 73.63.–b **DOI:** 10.7498/aps.66.217305

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61390504, 61574066, 11404118).

† Corresponding author. E-mail: yqwu@hust.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备、结构、物性及应用研究

郭泽堃 田颜 甘海波 黎子娟 张彤 许宁生 陈军 陈焕君 邓少芝 刘飞

Preparation, structure configuration, physical properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials

Guo Ze-Kun Tian Yan Gan Hai-Bo Li Zi-Juan Zhang Tong Xu Ning-Sheng Chen Jun Chen Huan-Jun Deng Shao-Zhi Liu Fei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 217702 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.217702
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217702
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

氧空位迁移造成的氧化物介质层时变击穿的蒙特卡罗模拟
Monte Carlo simulation of time-dependent dielectric breakdown of oxide caused by migration of oxygen vacancies
物理学报.2017, 66(21): 217701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217701

Se 和 $MoSe_2$ 纳米片的结构和发光性能
Structures and photoluminescence properties of Se and $SeMo_2$ nanoflakes
物理学报.2016, 65(3): 038102 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038102

射频磁控溅射制备氮化锌薄膜的椭圆偏振光谱研究
Spectroscopic ellipsometry study of the Zn_3N_2 films prepared by radio-frequency sputtering
物理学报.2014, 63(13): 137701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.137701

Mn 掺杂对 $BaSn_{1-x}Mn_xO_3$ 体系结构、光学和磁学性质的影响
Mn-doping effects on structural, optical and magnetic properties of $BaSn_{1-x}Mn_xO_3$
物理学报.2013, 62(2): 027101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.027101

掺铒硫系玻璃的制备及其微结构光纤的中红外信号放大特性研究
Fabrication of erbium-doped chalcogenide glass and study on mid-IR amplifying characteristics of its microstructured fiber
物理学报.2012, 61(15): 157701 http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157701

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备、结构、物性及应用研究*

郭泽堃# 田颜# 甘海波 黎子娟 张彤 许宁生 陈军
陈焕君 邓少芝 刘飞†

(中山大学电子与信息工程学院, 广东省显示材料与技术重点实验室, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

(2017 年 9 月 12 日收到; 2017 年 10 月 10 日收到修改稿)

随着石墨烯研究的兴起, 二维纳米材料得以迅速发展. 在众多的二维纳米材料中, 硼烯和碱土金属硼化物二维材料由于具有高费米速度、高杨氏模量、高透光性、高延展性、高度的各向异性、大的泊松比和高的化学稳定性等独特的性质, 成为研究人员关注的焦点. 本文侧重介绍目前硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备工艺、结构、物性和应用情况. 首先总结了目前硼烯的主要结构构型和制备及掺杂工艺; 其次介绍了碱土金属硼化物二维纳米材料的理论结构构型和可能的制备路线; 最后对硼烯和二维碱土金属硼化物纳米材料的物理特性进行归纳总结, 同时预测它们未来最可能实现应用的领域.

关键词: 硼烯, 碱土金属硼化物二维纳米结构, 制备工艺, 结构构型
PACS: 77.84.Bw, 71.20.Dg, 81.07.–b, 61.48.–c **DOI:** 10.7498/aps.66.217702

1 引 言

自从2004年英国曼彻斯特大学的Novoselov和Geim[1]采用机械剥离的方式从层状石墨晶体中首次获得单原子层的石墨烯以来, 石墨烯由于其独特的高电子迁移率、高强度、高透明度、高热导率等优异性质就吸引了国内外研究人员的广泛关注[2–5]. 大量的实验研究都表明石墨烯在物理、化学和材料等领域都具有潜在的应用, 因此Novoselov和Geim教授由于石墨烯方面的重要研究工作而获得了2010年诺贝尔物理学奖, 同时这也拉开了新型二维纳米材料研究的序幕. 由于理想的石墨烯结构并没有带隙, 这在很大程度上限制了其在微纳电子器件领域的实际应用[6]. 为了解决这一难题, 研究者尝试利用各种方法来为石墨烯制作带隙, 如量子限域法、掺杂法和对称性破缺法等[7], 但是, 目前这些为石墨烯创造带隙的实验方法都比较复杂且重复性不高, 所以研究者致力于寻找具有本征带隙和优良物理特性的新型类石墨烯型二维纳米材料, 例如: 过渡金属硫族化合物[8] (如 MoS_2, WS_2, $MoSe_2$)、过渡金属氧化物[9] (如MoO_3, V_2O_5, WO_3)、硅烯[10] (silicene)、锗烯[11] (germanane)、锡烯[12] (stanene)、六方氮化硼[13] (h-BN)、砷烯[14] (arsenene)、锑烯[15] (antimonene)、硼烯[16] (borophene) 和黑磷[17] (black phosphorus) 等.

作为元素周期表IIIA族中惟一的非金属元素, 硼具有低密度、高熔点、高杨氏模量和稳定的化学特性等优点. 在周期表上, 硼元素与碳元素相毗邻, 并存在与碳相似的 sp^2 杂化轨道, 很可能形

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB933601)、国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2013YQ12034506)、广东省自然科学基金 (批准号: 2016A030313313)、教育部留学回国人员科研启动基金 (批准号: 教外司留 [2014]1685 号)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 111gzd05) 和光电材料与技术国家重点实验室自主课题 (批准号: OEMT-2015-RC-05) 资助的课题.
共同第一作者.
† 通信作者. E-mail: liufei@mail.sysu.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

成与石墨烯类似的二维纳米结构, 这已成为国内外研究者关注的焦点. 理论研究者们预测: 硼烯不仅具有高费米速度[18] (3.5×10^6 m/s)、高杨氏模量[16] (a和b轴方向可分别达到398 GPa·nm和170 GPa·nm)、高透光性和很好的化学稳定性[18−20], 而且还可能拥有比石墨烯更高的电子迁移率和机械强度[21]. 硼烯具有比硅烯、锗烯等更为稳定的带隙结构[22,23], 这对其在纳电子器件上的实际应用更为有益. 理论预测硼原子层与碱土金属原子层可以通过“三明治”构型而形成二维碱土金属硼化物纳米结构, 并且其二维纳米结构还拥有十分独特和优异的物理和化学特性[24−28]. 经过表面修饰或掺杂后的硼烯和碱土金属硼化物二维纳米结构还可能在能源、光电探测、催化和前沿科学探索等领域具有更为广泛的应用前景[29−37]. 目前, 二维纳米器件的快速发展无法脱离现代信息光电技术所依靠的主流的硅加工工艺, 考虑到在元素周期表中B元素与Si元素彼此邻近, 因此硼基二维纳米材料与硅工艺的融合很可能会更为便利. 尽管硼烯和碱土金属硼化物二维纳米结构很可能拥有十分优异的物理特性, 但因制备工艺尚不成熟, 关于其纳米器件制作及其特性的研究才刚刚起步, 所以这些问题的存在对科研工作者提出了很大的挑战.

本文首先对目前硼烯的制备和掺杂工艺及其结构构型进行总结; 其次介绍碱土金属硼化物二维纳米材料的结构构型和可能的制备路线; 然后阐述硼烯和二维碱土金属硼化物纳米结构的物性和应用领域; 最后对硼基二维纳米结构的研究现状进行分析, 并对其未来的潜在发展趋势进行了展望.

2 硼烯的制备技术、掺杂工艺及结构构型研究

目前常见的二维纳米结构的制备方法可主要分为三类: 物理气相沉积法、化学气相沉积(CVD)法和机械剥离法. 虽然研究者经历了十余年的不断努力, 已经掌握了硼纳米线和纳米管的制备技术[38−40], 并且一些二维纳米材料的制备工艺也已经比较成熟, 但是硼烯由于合成条件苛刻和表面结构稳定性等难题的存在, 制备技术一直困扰着广大研究者. 直到2015年底, 美国阿贡国家实验室的Guisinger研究小组[16]和中国科学院物理研究所的Wu小组[30]才分别独立报道了硼烯的成功合成. 随后, 一些关于硼基二维结构的理论和实验工作也相继出现[41,42].

2.1 硼烯的制备技术及结构构型

2.1.1 硼烯的制备工艺

硼烯的生长方法还十分有限, 现有的制备技术主要分为两类: 分子束外延(MBE)法和CVD法. 美国阿贡国家实验室的Guisinger研究小组[16]和中国科学院物理研究所的Wu小组[30]分别采用超高真空环境下的MBE方法, 首次在单晶Ag(111)衬底上实现了硼烯二维结构的生长. Guisinger研究小组[16]以99.9999%纯度的硼靶作为源材料, 在将硼原子外延生长在450—750 °C的单晶Ag(111)上, 结果获得了两种不同构型的硼烯, 基本结构单元为B_7团簇, 其具体生长原理如图1所示. 他们发

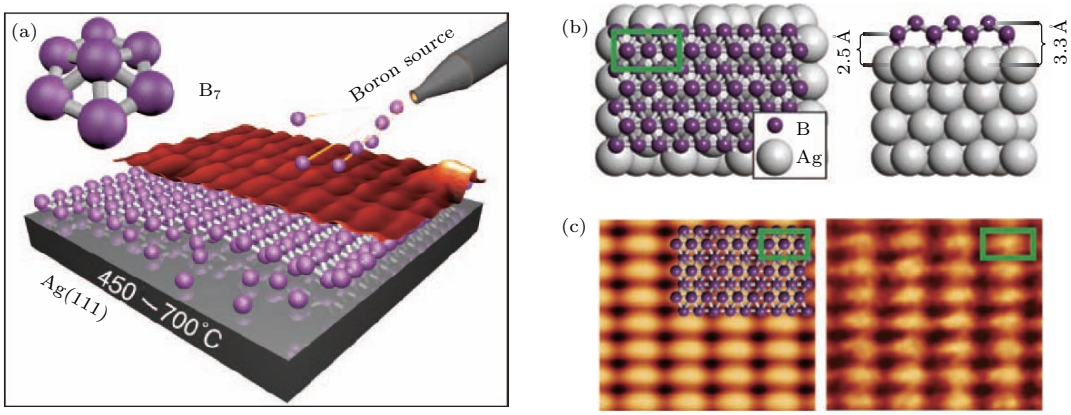


图1 (a) 美国Mannix研究小组所制备的硼烯的生长示意图; (b), (c) 分别是硼烯的理论模型和实验上所获得的扫描隧道显微镜(STM)图像[16]

Fig. 1. (a) The schematic diagram of MBE growth of borophene on Ag (111); (b) the computational model of borophene; (c) the scanning tunneling microscope (STM) image of borophene[16].

现表面起伏的硼烯的结构构型与生长温度密切相关, 其实验结果与理论模拟结果的晶格间距和结构等数值都十分符合[16,43], 而所制备的两种硼烯结构被确定为β_{12}相和χ^3相[19,44].

与此同时, 中国科学院物理研究所的Wu研究团队[30]在超高真空环境下, 利用电子束加热高纯度的单质硼源实现了硼烯二维结构的成功制备. 他们发现: 当Ag(111)衬底加热到570 K时, 其表面会形成一种β_{12}相的硼烯二维结构. 而当衬底继续升温至650 K时, 原本β_{12}相的硼烯会转变为χ^3相的硼烯. 进一步STM研究发现: β_{12}相的硼烯晶胞中的六边形空位呈现矩形构型, 而χ^3相的硼烯晶胞中的六边形空位却为锯齿形排列(图2). 并且, 当温度进一步至800 K时, 绝大多数硼烯都会转变为χ^3相, 这揭示了生长温度对硼烯的构型有直接影响.

随后, 南京航空航天大学的Tai研究组[29]采用CVD的方法也成功实现了硼烯的生长制备. 他们将硼和氧化硼粉末作为蒸发源材料, 利用1100 °C的高温下的H_2还原反应, 在Cu箔的衬底上成功生长出了γ-B_{28}相的二维硼烯纳米结构. 如图3所示, 所使用的CVD系统有两个分别独立控制的温区, 通过调节两个温区的升温速率可以实现对硼烯生长速率的控制. 在反应过程中, B和B_2O_3粉末会首先形成B_2O_2蒸汽, 然后在H_2的还原作用下, 最终在铜箔上获得γ-B_{28}相的硼烯薄膜. γ-B_{28}相的硼烯晶胞包含有28个原子, 由正二十面体的B_{12}团簇和哑铃状B_2团簇所构成, 属于$Pnnm$正交空间群. 这种CVD方法的出现也为实现大面积的硼烯制备提供了可能的生长路线.

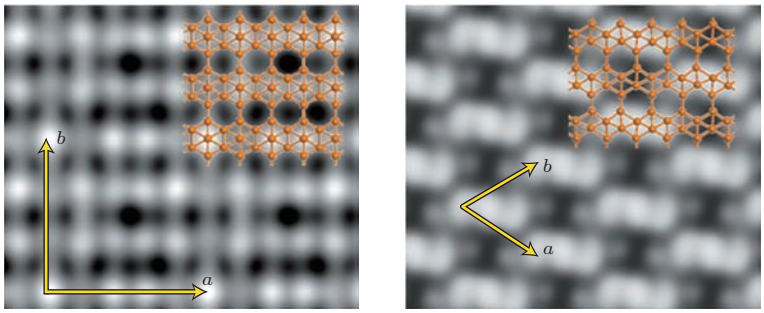


图2 β_{12}构型和χ^3构型的硼烯的STM图[19]

Fig. 2. The β_{12} and χ^3 sheets are superimposed on their simulated STM images[19].

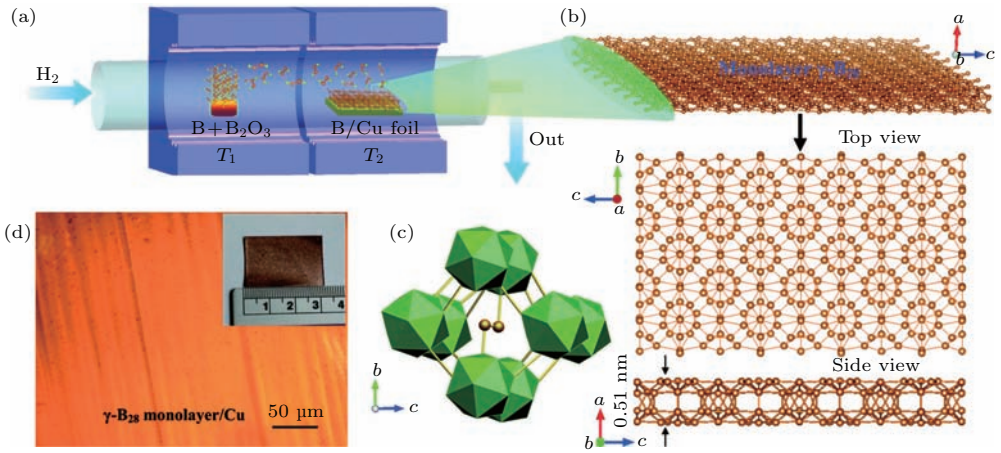


图3 (a) 生长硼烯的CVD系统示意图; (b) 单层硼烯的俯视图和侧视图; (c) γ-B_{28}相的硼烯晶胞在bc平面上的投影图; (d) 铜箔的光学显微像[29]

Fig. 3. (a) The CVD system of borophene; (b) top and side views of the monolayer; (c) the basic unit cell of the monolayer in bc projection; (d) optical image of a borophene monolayer on Cu foil[29].

为了更好地研究二维硼烯的制备工艺, 我们将这三个课题组的硼烯制备方法进行了仔细对比, 列于表1. 从表1可以看出, 在超高真空条件下使用MBE法在单晶Ag(111)表面所生长的硼烯表面十分平整, 生长温度较低, 硼烯的结晶质量很好, 但是所生长硼烯的面积较小(约50 nm长的窄条), 同

一衬底上存在不同的结构构型, 并且所制备的硼烯的生长设备较为昂贵. 与MBE方法相比, CVD方法可以获得更大面积的硼烯, 而且由于其使用B和B_2O_3作为源材料和使用高温管式炉系统, 因此生产成本较低, 同时同一衬底上硼烯的结构构型相对单一. 但CVD方法的局限性在于硼烯的生长条件温度较高(1100 °C), 这不利于在低熔点衬底的制备材料, 而且其表面很容易出现氧化层.

表1 目前制备硼烯的制备方法的对比总结表

Table. 1. The comparison of the methods.

制备方法	生长温度	衬底	结构构型	原材料	生长气压	生产成本	结晶性	生长面积
MBE [16]	450—750 °C	Ag (111)	β_{12} 和 χ^3	B靶	超高真空	较高	较好	较小
MBE [19]	570, 650 °C	Ag (111)	β_{12}, χ^3	B靶	超高真空	较高	较好	较小
CVD [24]	1100 °C	Cu	γ-B_{28}	B和B_2O_3粉末	低压	较低	一般	较大

虽然采用CVD法或MBE法都可以在Cu箔或单晶Ag(111)衬底上制备硼烯, 但考虑到未来与现有的Si衬底的微纳加工工艺相结合和未来的成本及质量控制分析, CVD方法应该更具优势. CVD方法在制备二维纳米结构时具有可控性强、制备面积大和单晶质量好以及成本低等诸多优点, 同时CVD方法可在Cu箔上生长硼烯结构, 因此可以借鉴和利用Cu箔上石墨烯成熟的转移技术(如湿法转移、干法转移、机械剥离转移、电化学转移和热滚压转移等) [45−50]将Cu箔上的硼烯转移至Si衬底, 或者参考其他研究小组在硅衬底上直接制备多层石墨烯的技术, 如通过B等离子体注入的方法在硅衬底上直接生长出多层硼烯结构 [51], 这样将大幅缩短制备硼烯纳米电子器件的应用进程.

2.1.2 二维硼烯的结构单元及其可能构型

很多二维纳米结构都拥有不同的结构单元, 其相应的结构构型的差异会直接决定材料的物理特性 [52−55]. 如常见的过渡金属硫族化合物类二维材料就有三角棱柱型、扭曲八面体、三角构型、六边形构型和蝶状构型等 [56,57], 其结构构型的差异会直接影响它们的机械性能、电学性能和光学性能. 因此, 研究二维硼烯的结构构型十分重要.

由于硼原子最外层有3个电子, 所以存在多种构型方式来形成8电子的稳定共价键结构. 近来大量的理论研究表明硼团簇至少存在16种同素异构体 [58−60], 其中只有硼的一些特殊的平面团簇结构(如B_{12}, B_{13}, B_{19}, B_{24}, B_{25}, B_{30}, B_{35}和B_{36}等)才能够拓展形成平面或准平面结构 [61−66], 从而拥有独特的物理和化学特性. 除去已经被制备出的β_{12}, χ^3和γ-B_{28}相的硼烯外, 研究者也对其他相的硼烯结构进行了预测.

研究者主要通过计算平面或准平面的二维硼的结构稳定性来预测其是否能够稳定存在, 目前计算获得的能够稳定存在的硼烯晶胞多呈现六方形构型或三角形构型, 同时单元结构中都存在六边形的空位结构 [67−71]. 例如: 华南理工大学Yang课题组 [72]利用第一原理计算和密度泛函理论研究了MBE法在单晶Ag(111)衬底上所制备的硼烯的结构构型. 他们发现: 随团簇B原子数增多, 硼的小团簇$B_{1—3}$将穿透第一层Ag原子而不断渗透沉积在银基底上, 继而呈现三角形构型. 同时, 随着硼团簇的增多将逐步形成具有空位的六方型的团簇B_{28}和B_{45}等, 最终在不同生长条件下分别形成锯齿形(zigzag)或扶椅型(armchair)的二维硼烯结构. 在这个模型中, 每个褶皱状的硼烯单元结构中含有1/6比例的空位, 这与实验上所制备的硼烯的STM图像十分符合, 因此证明了其理论预测的合理性.

此外, 理论预测的几种硼平面团簇结构B_{30}, B_{35}和B_{36}也很有可能拓展形成无限大的平面硼烯结构, 且团簇结构中含有六边形的空位是它们的共同特征 [61−63]. 其中, B_{30}和B_{36}团簇结构是由美国布朗大学Wang课题组和中国清华大学Li课题组首次提出 [62,63]. 如图4所示, 他们利用量子化学计算方法和改进的Basin-hoping算法获得了两种不同的B_{30}平面手性团簇结构. 可以看到, 这两种B平面团簇的六边形空位出现在不同位置上 [62], 彼此互为手性对称, 其边缘原子数为17, 内部原子数为13, 因此B_{30}团簇可以被看作是由六边形B_{36}团簇移去边缘的6个原子后所获得的结构. 此外, 他们还预测一种具有六重对称性的正六边形B_{36}平

面团簇结构[63], 此种高度对称结构的中心位置存在1个六边形空位, 之后的光电子能谱实验结果也证实了这种理论构型的存在. 如图4所示, 单层硼烯中的B_{36}平面团簇结构类似于石墨烯的C_6结构单元, 可以拓展为包含六边形空位的无限大的硼烯二维平面结构. 其中, 顶点处的B原子由3个毗邻的B_{36}团簇所共享, 而三角晶胞中的空位密度为1/27.

紧接着, Li等[61]又以B_{36}平面团簇为基础, 进一步提出了可能拓展形成硼烯的另一种手性的B_{35}平面团簇. 如图5所示, B_{35}团簇的结构特点是结构单元的中央存在2个六边形的空位, 所以其结构可以看成是在包含1个空位的六边形B_{36}团簇的结构中, 内部再增加1个空位所形成. 他们利用自适应自然密度分配法(AdNDP: adaptive natural density partitioning)计算了其结构的稳定性. 同时, 他们还发现B_{35}团簇结构与没有空位的正六边形$C_{22}H_{12}$结构十分相似. 因此, B_{35}平面团簇与B_{36}平面团簇相类似, 都是可以拓展形成二维无限大的平面硼烯结构.

美国波士顿大学的Piazza和犹他州立大学的Popov等[73]也提出了一种准平面的B_{25}硼团簇结构. 根据第一性原理的理论计算, 他们发现B_{25}团簇可能存在3种同素异构体, 这三种结构在理论上都可以扩展形成二维硼烯结构. 如图6所示, 在同素异构体I和II中, 团簇的边缘由15个B原子构成, 而中间部分由10个B原子构成. 同素异构体I的边缘分别含有1个四边形和1个五边形的空位, 同素异构体II的内部则只有一个5边形的空位, 同素异构体III则是由3排扭曲B原子所形成的近平面带状结构, 其结构中包括18个边缘原子和7个内部原子. 而光电子能谱的实验也证实了异构体II可以拓展形成二维硼烯结构.

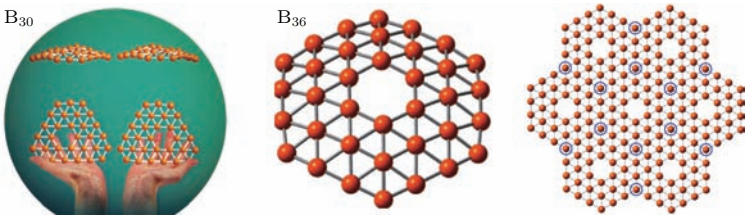


图4 B_{30}, B_{36}团簇结构单元和B_{36}团簇所构成的二维硼烯结构[62,63]

Fig. 4. B_{30}, B_{36} and B_{36} of borophene[62,63].

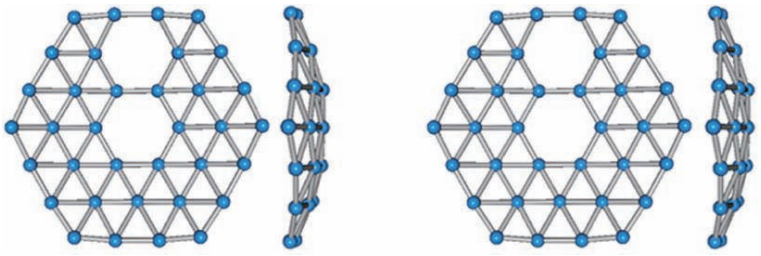
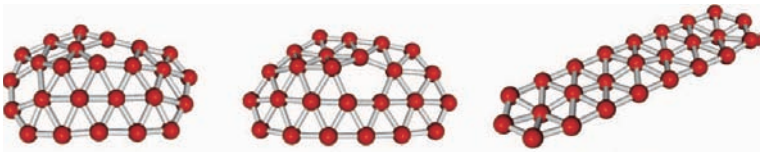


图5 手性B_{35}团簇的结构示意图[61]

Fig. 5. The B_{35} of borophene[61].



I (C_1, ^{1}A)
0.0
(0.4)
[5.3]
{8.4}

II (C_1, ^{1}A)
0.8
(2.6)
[1.0]
{5.8}

III (C_{2v}, $^1A_1$)
0.9
(0.0)
[0.0]
{0.0}

图6 理论预测三种可能形成二维硼烯的三种硼团簇同素异构体[73]

Fig. 6. Three structures of quasi-plane boron cluster[73].

美国芝加哥大学的Littlewoo研究小组和阿贡国家实验室Lopez-Bezanilla小组[36]通过第一性原理计算提出隶属于8-$Pmmn$空间群的硼烯结构, 如图7所示. 他们预测: 作为第一种由单元素所形成的同时拥有两种亚晶格离子特征的单层二维材料, 8-$Pmmn$硼烯结构具有非常独特的电学特性. 8-$Pmmn$二维硼烯结构的狄拉克锥由四个相同B原子所构成的非平衡态亚晶格结构中的p_z轨道杂化产生, 并与其他硼原子构成六边形构型, 其结构类似于扭曲的石墨烯结构.

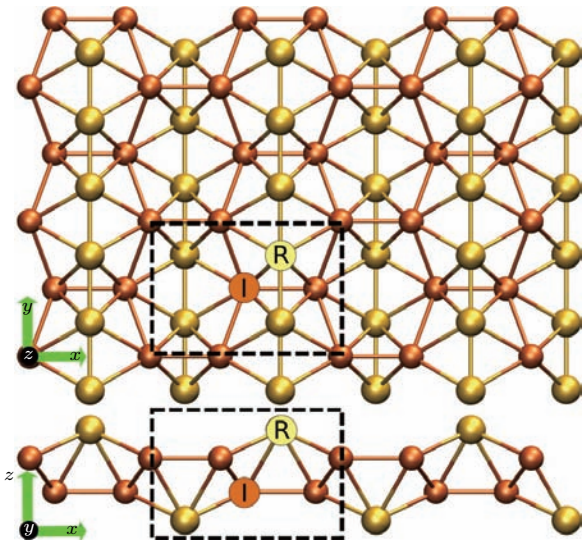


图7 8-$Pmmn$构型硼烯的表面结构示意图[36]

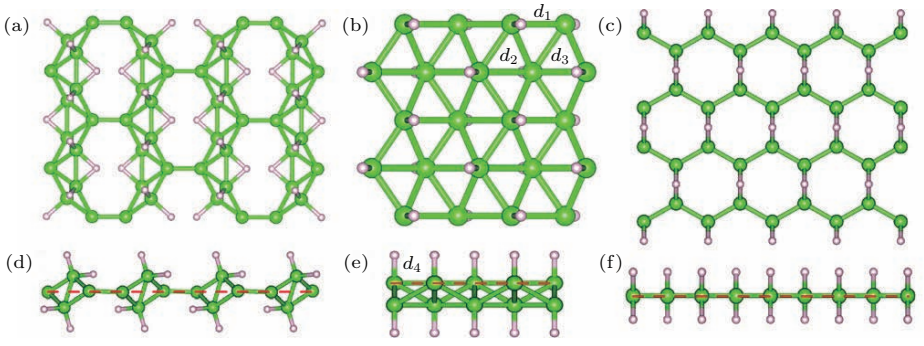
Fig. 7. The 8-$Pmmn$ structures of borophene[36].

与具有完美平面结构的石墨烯不同, 理论上所预测的硼烯二维结构皆是准平面结构, 而且构成其准平面结构的大多团簇单元可以由硼原子以不同方式所构建, 并且每个结构单元中都包含有一个或若干个六边形空位. 因此, 硼烯的性质应可以通过控制硼烯结构中的空位数量和位置来实现调控.

2.2 硼烯的掺杂工艺以及掺杂后硼烯的表面构型研究

根据理论预测, 硼烯结构在空气中并不是十分稳定[21,63], 而对硼烯表面进行修饰或掺杂, 一方面可以使得其二维表面结构更为稳定, 另一方面经过表面改性或掺杂后的硼烯可能会拥有更为独特的光学和电学特性, 所以开展硼烯的表面掺杂研究是十分必要的.

对于硼烯的表面修饰或掺杂研究主要集中在H, O, Fe和Ni等元素的理论研究方面. 澳大利亚昆士兰科技大学Du等[21]预测出四种稳定的二维硼氢结构: $C2/m$, $Pbcm$, $Cmmm$ 和 $Pmmn$. 如图8所示: $C2/m$ ($B_{12}H_{12}$)型的二维硼氢纳米结构是由阶梯型的团簇扩展形成; $Pbcm$ (B_4H_4)型二维硼氢结构是由扭曲的B_7团簇拓展形成; $Cmmm$ (B_4H_4)型的二维硼氢纳米结构则类似于蜂窝状的单层石墨烯结构, 其中B原子层夹在两层H原子层之间; 而$Pmmn$型二维硼氢结构在这四种结构中能量最高, 可以看成是H化的二维硼烯结构. 进一步的研究还表明, $Cmmm$和$Pmmn$构型的二维硼氢结构的布里渊区中还存在具有超高费米速度的扭曲的狄拉克锥. 昆士兰科技大学的 Du 和太原理



Phase	Y_x/GPa·nm	Y_y/GPa·nm	v_{xy}	v_{yx}
$C2/m$	61.5	100.2	0.03	0.05
$Pbcm$	107.5	112.5	0.11	0.12
$Cmmm$	66.0	91.0	0.22	0.30

图8 $C2/m$, $Pbcm$, $Cmmm$构型硼烯的俯视图和侧视图及其对应的杨氏模量表格[21]

Fig. 8. Top and side view and the two-dimensional Young's modulus for the $C2/m$, $Pbcm$ and $Cmmm$ phase of borophene[21].

工大学的Xu等[18]利用第一原理计算预测, 对掺杂H的硼烯的结构进行研究, 证明硼烯的表面可以实现完全氢化. 同时, 理论研究者认为硼烯表面实现H化存在两种可能的实验路径: 一种是类似于自下而上的直接生长的方法路线, 即使用MBE法, 以硼源为源材料, 在超高真空条件下, 利用高频氢气等离子体放电可以在金属或金属硼化物基底(如Ag, Au或MgB_2)上直接制备表面H化的硼烯结构; 另一种则是采用分子自组装方法, 即在实现硼烯结构制备后, 再通过高温下硼烯与H_2的还原反应来实现其表面氢化. 当然, 在这两种路线之中如果选择硅插层基底, 就可使硼烯的转移更为便利.

此外, 中国科学院物理研究所的Wu研究小组[30]在超高真空的系统中充入氧气, 开展了硼烯边缘的氧化过程研究. 他们发现: 当硼烯边缘被氧化后, 其表面结构将趋于稳定, 内部的硼烯结构将不再继续发生氧化反应, 因此硼烯薄膜在空气中体现出了良好的抗氧化性. 与掺氢工艺相类似, 硼烯表面的氧掺杂, 也可以在实现硼烯的制备之后, 再利用硼烯与O_2在高温之下的氧化反应, 利用调控O_2分压来实现其表面的可控掺杂.

理论研究还发现, 通过对硼烯表面进行不同比例的磁性元素(Fe, Co或Ni)掺杂, 硼烯很可能具有可调制的磁性、光学和催化特性[26,74], 这将进一步拓宽硼烯的应用领域. 但目前关于硼烯的磁性元素的掺杂研究也还是停留在理论预测阶段. 例如: 清华大学的Li小组和布朗大学的Wang研究小组提出了一种CoB_{18}结构的二维材料[37], 他们建议通过CVD工艺, 通过调控Co粉末与硼源粉末的比例, 可以有效调控硼烯二维网络晶格中Co原子的含量.

3 碱土金属硼化物二维纳米材料的制备路线及其结构构型

碱土金属(Be, Mg, Ca, Sr和Ba)位于元素周期表中IIA族, 原子最外层具有2个价电子. 它们可以与硼原子构成多种构型, 进而形成二维碱土金属硼化物. 大量理论研究表明, 碱土金属硼化物在超导、储能、光催化等领域都具有潜在的应用前景[24−28], 因此它们也成为国内外研究者关注的焦点.

3.1 碱土金属硼化物二维纳米结构的制备方法

据我们所知, 对于二维碱土金属硼化物(如MgB_6, CaB_6, SrB_6和BaB_6)的制备方法研究主要集中在理论预测阶段, 而关于碱土金属硼化物二维纳米结构的相关实验报道只有两篇. 印度理工学院的Das等[75]在水中使用超声剥离技术来处理MgB_2粉末, 从而得到了少量的羟基化MgB_2纳米片结构. 这种超声剥离MgB_2纳米片的方法也为生长其他碱土金属硼化物二维纳米结构提供了一种可能的路线. 此外, Mori研究小组[76]利用传统的CVD方法, 以硼源和锶源作为源材料, 在蓝宝石基底上成功获得了SrB_6二维纳米结构, 这也很可能成为碱土金属硼化物二维纳米结构的另一种制备路线.

目前大多数关于碱土金属硼化物的研究多集中在其单晶薄膜制备及其特性探索方面. 例如: 山东大学张琳研究小组[77]采用磁控溅射的方法, 在SiO_2基底上生长了CaB_6薄膜; Dorneles等[78]采用脉冲激光沉积方法, 在MgO(100)或Al_2O_3 (001)基底上生长出了厚度为12 nm的CaB_6和SrB_6薄膜; Kato研究组[79]采用激光MBE法, 在单晶α-Al_2O_3(0001)衬底上制备出了SrB_6(100)的薄膜. 这些碱土硼化物单晶薄膜的制备方法也可以对生长碱土硼化物二维纳米材料提供一定的实验参考.

3.2 碱土金属硼化物二维纳米材料的结构构型

二维碱土金属硼化物的结构构型与二维硼烯结构存在明显差异. 在碱土金属二维结构中, 层与层之间的结合力为范德瓦耳斯力, 硼原子与碱土金属原子之间将呈现类似三明治型的结构构型. 吉林大学Xie等[24]基于第一原理设计了一种MgB_6二维纳米结构. 如图9所示, 这种二维结构由两层硼原子和一层金属Mg原子共同构成, 呈现三明治型构型. 一个MgB_6的结构单元如图9中的菱形所示, 硼原子层为三角形构型或六边形构型, 而碱土金属原子层则为三角形构型, 它们通过相互作用形成一种稳定的结构. 与硼烯的结构构型研究相比, 碱土金属硼化物二维材料的结构构型研究还十分有限[28,80].

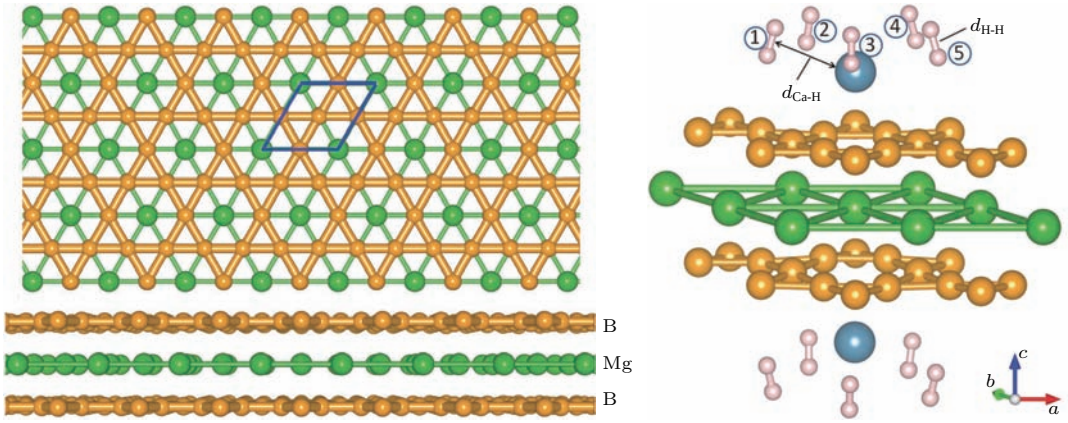


图 9 MgB_6 纳米二维结构和掺 Ca 吸附 H_2 示意图 [24]

Fig. 9. The structure of MgB_6 and H_2 chemical adsorption on Ca-decorated MgB_6 [24].

总体上, 目前二维碱土金属硼化物纳米结构的制备方法还非常稀少, 而高质量、大面积的单晶二维结构的制备工艺对于广大研究者来讲仍然是一个严峻的考验. 碱土金属硼化物二维纳米结构的掺杂的实验和理论研究则更为稀少, 这对其实际的器件研究也形成了极大的阻碍. 对于未来与 Si 工艺兼容应用角度考虑, CVD 方法应该在二维硼基纳米结构制备及其掺杂工艺上更有优势.

4 硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的性质及应用

硼烯和二维碱土金属硼化物二维结构很可能拥有超高的电子迁移率、高熔点、高的负泊松比、以及高杨氏模量和高的化学稳定性 [20,31,32,34–36,81–88], 因此在锂离子电池、光催化、超导、储能和光电探测等多个领域都具有巨大的应用潜力.

4.1 锂离子电池和钠离子电池

由于具有较高的能量密度和多次的循环寿命等优点, 锂离子和钠离子电池一直受到广泛关注. 人们尝试采用很多方法来不断提高锂、钠电池的能量密度和循环寿命, 进而寻求其在实际应用领域中新的突破, 而使用具有优异的电学性质的二维纳米材料很可能会为锂、钠电池带来超高的能量密度, 因此被视为最有发展前途的研究方向 [80,89,90].

由于在其他电池阳极材料中掺杂硼可以大幅提高其能量密度 [90–93], 因此研究者们也开展了硼烯作为锂、钠离子电池阳极的研究. 香港科技大学 Zhao 课题组 [35] 采用第一原理计算了硼烯作为锂离子电池阳极材料的可行性. 研究结果表明: 硼烯对锂原子的吸收能达到了 –1.12 eV, 其数值可以充分保障硼烯的锂化过程的稳定性; 同时, 他们还发现完全锂离子化后的硼烯为 $Li_{0.75}B$ 构型, 理论能量密度最大可以达到 1860 mA·h/g. 此外, 新加坡科技大学 Yang 小组也研究了 β_{12} 和 χ^3 相的硼烯作为锂离子和钠离子电池阳极材料的可行性 [34]. 他们发现在使用硼烯作为阳极材料后, 锂离子和钠离子电池的能量密度分别达到了 1984 和 1240 mA·h/g, 这比商用的石墨烯阳极材料的电池能量密度 (372 mA·h/g) 增大了 4—5 倍. 并且, 以硼烯作为阳极, 其在褶皱沟槽方向上的势垒仅为 2.6 meV (图 10) [35], 也远低于其他具有优良特性的磷烯 (80 meV) 和 Ti_3C_2 (70 meV) 等二维纳米材料, 这意味着以硼烯作为阳极材料的锂离子和钠离子电池应该具有更快的锂离子或钠离子扩散能力. 锂离子和钠离子在硼烯中的传导具有各向异性, 其在垂直褶皱沟槽方向上的势垒为 325.1 meV, 远大于褶皱沟槽方向上的势垒. 瑞典乌普萨拉大学的 Jena 等 [94] 将全氢化的硼烯结构 (borophane) 作为阳极, 研究结果表明, 使用了全氢化硼烯阳极的锂离子和钠离子电池的最大能量密度高达 504 mA·h/g. 尽管这个计算结果要比硼烯的理论能量密度小很多, 但却明显高于商用的石墨烯锂电池 (372 mA·h/g). 江苏大学的 Rao 课题组 [95] 也通过密度泛函理论和第一性原理分别计算了硼烯作为金属离子电池 (Li, Na, K, Mg, Al) 阳极材料的性质. 通过计算发现: 将硼烯作为阳极, 锂电池的最大能量密度可以达到 3306 mA·h/g, 在室温下的电

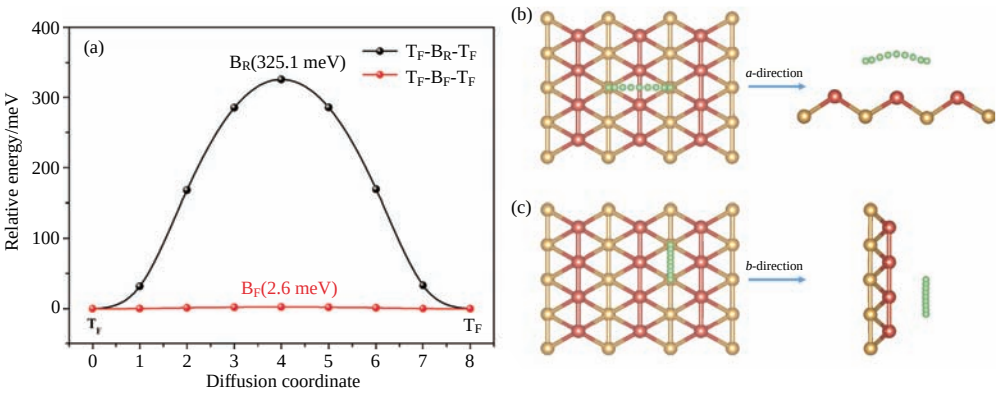


图 10 锂离子的扩散势垒及扩散方向示意图 [35]

Fig. 10. The schematic diagram of lithium diffusion potential barrier and diffusion direction [35].

池充电电压仅为1.46 V, 硼烯中Li离子的扩散速率要比石墨烯高两万倍. 上述的研究结果暗示着具有高锂或钠离子扩散速率和表面各向异性特性的硼烯在高品质的锂离子或钠离子阳极材料应用领域具有巨大的发展潜力.

4.2 高速、低功耗型纳米电子器件

前期的研究表明 β_{12} 相和 χ^3 相的硼烯的边缘部分在被氧化后, 其表面构型将会相应发生变化而趋于稳定 [30]. 既然硼烯的氧化过程会终止于边缘结构, 因此硼烯就会在空气中表现出良好的抗氧化性, 这可使其与大规模集成电路中Si基纳米器件的制作工艺更为兼容.

昆士兰科技大学的Du和太原理工大学的Xu研究小组 [18] 利用第一性原理开展了表面H掺杂硼烯的物性研究工作. 通过计算发现在全氢化的硼烯的费米速度可达 3.5×10^6 m/s, 这要比石墨烯 (8.2×10^5 m/s) 材料高约4倍. 同时, 全氢化的硼烯还具有非常优异的力学特性表现, 它在 a 轴和 b 轴上的杨氏模量分别达到了190和120 GPa·nm. 由于全氢化的硼烯表现出超高的费米速度以及优良的力学性能, 因此其在高速、低功耗的纳电子器件上具有潜在的应用前景.

昆士兰大学Kou课题组 [96] 利用第一原理研究了 γ-B_{28} 相硼烯的物理特性. 他们发现虽然较厚的二维硼烯的表面带隙很小, 但是表面能隙可以在外加应力作用下发生变化, 从而使材料导电类型实现从金属到半导体的转变. 在这种情况下, 研究者可以通过改变外加应力来有效调控二维硼烯的电子迁移率. 由于硼烯具有压力可控的带隙结构和较高的电子迁移率, 因此它在压敏和光敏器件领域也存在一定的应用可能性.

4.3 储氢器件

通过表面的金属原子修饰, 硼烯和二维碱土金属硼化物结构很可能具有良好的储氢能力 [97]. 利用密度泛函理论, 南京大学Liu小组 [98] 发现: 表面Li原子修饰后的准平面 B_{36} 团簇结构具有良好的储氢能力. 团簇中, 1个Li原子可以吸附3个 H_2 分子, 并且在室温下也能够保持稳定的吸附能力; 四川大学Zhang等 [99] 也对表面Li原子修饰后的硼烯的储氢能力进行了研究. 他们发现: 硼烯的两侧表面在经过表面Li 原子修饰后, 1个Li原子可以吸附4个 H_2 分子, 其表面具有最高13.7 wt%的储氢能力. 同时, 其表面的平均吸附能达到了0.176 eV, 即使在室温下其储氢能力也可以达到9.1 wt%, 这相比单纯的硼烯结构有了大幅提升. 除使用Li原子修饰外, 研究者们还研究了表面Ca原子修饰后的硼烯的储氢能力. 中南大学的Wang课题组 [100] 利用第一原理进行计算, 结果表明在使用Ca原子修饰硼烯表面之后, 一个Ca原子最大可以吸附6个 H_2 分子, 结合能在0.20—0.32 eV, 储氢能也达到了12.68 wt%; 而对氢化的 MgB_6 二维纳米材料的研究 [24] 也表明, 二维硼氢结构的表面在经过Ca原子修饰后, 一个Ca原子可以吸引多达5个 H_2 分子 (图9), 同时Ca与H原子的平均结合能达到了0.225 eV, 这表明这种二维纳米结构在室温下具有成为优良的储氢材料的潜质. 除此之外, 理论上预测其他的一些碱土金属 (如Mg, Ca, Sr, Ba等) 硼化物也同样拥有不错的储氢能力 [101−103].

4.4 其他应用领域

与其他硼的同素异形体不同, 硼烯不仅在大气压下呈现金属特性或半导体性质, 而且在高压下又可以实现超导, 同时磁性元素掺杂后的二维硼烯结构还具有可调的磁性、光学和催化特性等[37]. 此外, 碱土金属硼化物的二维纳米材料(如MgB_2, MgB_6, CaB_6, SrB_6和BaB_6)也具有许多优异的物理特性[28,74,76,80,104−106], 如对可见光和近红外光的高吸收率、高电子迁移率、优良的力学特性和独特的表面量子特性等[28,74,76,80,104,105], 因此在光探测、信息存储以及探索马约拉纳费米子和外尔半金属等前沿科学问题等方面都具有很好的应用前景.

5 总结与展望

作为新兴的二维纳米材料, 硼烯和碱土金属硼化物二维纳米结构很可能拥有高电子迁移率、高费米速度、高的杨氏模量、高度各向异性、大的负泊松比和强的抗氧化性等优良特性, 因此吸引了国内外研究者的普遍关注.

本文对现有硼烯和碱土金属硼化物二维纳米材料的制备和掺杂工艺进行了对比和总结, 发现目前大多数研究都是围绕硼烯薄膜以及碱土金属硼化物二维纳米结构的理论构型开展, 而关于大面积高质量二维纳米材料的制备工艺研究十分有限. 此外, 硼基二维纳米器件的制作工艺和器件特性研究也一直未能开展. 这些技术及研究工作的缺失对二维硼基纳米材料在纳米电子器件上的应用非常不利, 因此对广大研究者提出了很大的挑战. 同时从它们的结构构型和表面特性角度进行综合考虑, 我们认为硼烯和二维碱土金属硼化物在高速低功耗纳米电子器件、锂离子或钠离子电池、压敏器件和催化等领域都存在潜在的应用前景. 此外, 如果进一步开展硼烯和二维碱土金属硼化物的表面和界面特性及其物理机制的研究也会对凝聚态物理前沿科学问题的研究探索起到很好的促进作用.

现代信息光电技术基于集成电路, 而集成电路芯片多使用硅基互补型金属氧化物半导体技术, 因此为了更好地推进硼烯及碱土金属硼化物二维材料的实际应用, 也必须加速其与现代硅技术的紧密结合. 但是硼基纳米材料与硅工艺融合所面临的挑战还有很多, 例如: 如何在Si衬底上直接生长高质量的二维硼基纳米材料, 如何将在其他衬底制备的硼烯转移至硅衬底, 如何实现硼基二维纳米结构的图案化, 以及如何结合硅的微加工工艺制作不同功能的纳米电子器件等. 但是由于B原子和Si原子在周期表上彼此毗邻, 而且B原子与C原子的特性又十分接近, 因此可以期望硼基二维材料的研究很可能与Si技术具有良好的兼容性. 当然, 这些关键技术问题的解决也直接决定了硼烯和碱土金属硼化物未来的发展, 因此希望引起研究者的重点关注.

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] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko L A, Blake P, Novoselov K S, Watanabe K, Taniguchi T, Geim A K 2011 *Nano Lett.* **11** 2396

[3] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M, Geim A K 2008 *Science* **320** 1308

[4] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385

[5] Balandin A A 2011 *Nat. Mater.* **10** 569

[6] Palmer D J 2006 *Mater. Today* **9** 13

[7] Cai L, Wang H P, Yu G 2016 *Prog. Phys.* **36** 21 (in Chinese) [蔡乐, 王华平, 于贵 2016 物理学进展 **36** 21]

[8] Huo N J, Yang Y J, Li J B 2017 *J. Semicond.* **38** 031002

[9] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, Jung Y, Cha J, Das S, Xiao D, Son Y, Strano M S, Cooper V R, Liang L, Louie S G, Ringe E, Zhou W, Kim S S, Naik R R, Sumpter B G, Terrones H, Xia F, Wang Y, Zhu J, Akinwande D, Alem N, Schuller J A, Schaak R E, Terrones M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 11509

[10] Grazianetti C, Cinquanta E, Molle A 2016 *2D Mater.* **3** 012001

[11] Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo O D, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 4414

[12] Balendhran S, Walia S, Nili H, Sriram S, Bhaskaran M 2015 *Small* **11** 640

[13] Camilli L, Sutter E, Sutter P 2014 *2D Mater.* **1** 025003

[14] Kamal C, Ezawa M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 085423

[15] Zhang S, Yan Z, Li Y, Chen Z, Zeng H 2015 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54** 3112

[16] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, Wood J D, Alducin D, Myers B D, Liu X, Fisher B L, Santiago U, Guest J R, Yacaman M J, Ponce A, Oganov A R, Hersam M C, Guisinger N P 2015 *Science* **350** 1513

[17] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372

[18] Xu L C, Du A, Kou L 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 27284

[19] Feng B, Zhang J, Zhong Q, Li W, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K 2016 *Nat. Chem.* **8** 563

[20] Lherbier A, Botello-Mendez A R, Charlier J C 2016 *2D Mater.* **3** 045006

[21] Jiao Y, Ma F, Bell J, Bilic A, Du A 2016 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **55** 10292

[22] Quhe R, Fei R, Liu Q, Zheng J, Li H, Xu C, Ni Z, Wang Y, Yu D, Gao Z, Lu J 2012 *Sci. Rep.* **2** 853

[23] Ye M, Quhe R, Zheng J X, Ni Z Y, Wang Y Y, Yuan Y K, Tse G, Shi J J, Gao Z X, Lu J 2014 *Phys. E: Low-Dimensional Syst. Nanostruct.* **59** 60

[24] Xie S Y, Li X B, Tian W Q, Chen N K, Wang Y, Zhang S, Sun H B 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 1093

[25] Okatov S V, Ivanovskii A L, Medvedeva Y E, Medvedeva N I 2001 *Phys. Status Solidi B* **225** R3

[26] Ackland K, Venkatesan M, Coey J M D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07A322

[27] Zhang L, Liu H H, Liu L J, Zhao G Q, Wu Y, Min G H 2017 *J. Inorganic Mater.* **32** 555

[28] Gan L Y, Wang R, Jin Y J, Ling D B, Zhao J Z, Xu W P, Liu J F, Xu H 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 8210

[29] Tai G, Hu T, Zhou Y, Wang X, Kong J, Zeng T, You Y, Wang Q 2015 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54** 15473

[30] Feng B J, Zhang J, Zhong Q, Li W B, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K H 2016 *Nat. Chem.* **8** 563

[31] Feng B, Sugino O, Liu R Y, Zhang J, Yukawa R, Kawamura M, Iimori T, Kim H, Hasegawa Y, Li H, Chen L, Wu K, Kumigashira H, Komori F, Chiang T C, Meng S, Matsuda I 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 096401

[32] Zhao Y C, Zeng S M, Ni J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 242601

[33] Zhang H, Li Y, Hou J, Du A, Chen Z 2016 *Nano Lett.* **16** 6124

[34] Zhang X, Hu J, Cheng Y, Yang H Y, Yao Y, Yang S A 2016 *Nanoscale* **8** 15340

[35] Jiang H R, Lu Z H, Wu M C, Ciucci F, Zhao T S 2016 *Nano Energy* **23** 97

[36] Lopez-Bezanilla A, Littlewood P B 2016 *Phys. Rev. B* **93** 241405

[37] Li W L, Jian T, Chen X, Chen T T, Lopez G V, Li J, Wang L S 2016 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **55** 7358

[38] Liu F, Tian J F, Bao L H, Yang T Z, Shen C M, Lai X Y, Xiao Z M, Xie W G, Deng S Z, Chen J, She J C, Xu N S, Gao H J 2008 *Adv. Mater.* **20** 2609

[39] Liu F, Gan H B, Tang D M, Cao Y Z, Mo X S, Chen J, Deng S Z, Xu N S, Golberg D, Bando Y 2014 *Small* **10** 685

[40] Liu F, Shen C M, Su Z J, Ding X L, Deng S Z, Chen J, Xu N S, Gao H J 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 2197

[41] Xie S S, Chen H, Solodkyi I, Vasylkiv O, Tok A I Y 2015 *Scr. Mater.* **99** 69

[42] Zhou M Y, Liu C S, Yan X H 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 114307

[43] Zhou X F, Oganov A R, Shao X, Zhu Q, Wang H T 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 176101

[44] Zhang Z, Mannix A J, Hu Z, Kiraly B, Guisinger N P, Hersam M C, Yakobson B I 2016 *Nano Lett.* **16** 6622

[45] Ni G X, Zheng Y, Bae S, Kim H R, Pachoud A, Kim Y S, Tan C L, Im D, Ahn J H, Hong B H, Ozyilmaz B 2012 *ACS Nano* **6** 1158

[46] Wang Y, Zheng Y, Xu X F, Dubuisson E, Bao Q L, Lu J, Loh K P 2011 *ACS Nano* **5** 9927

[47] Lock E H, Baraket M, Laskoski M, Mulvaney S P, Lee W K, Sheehan P E, Hines D R, Robinson J T, Tosado J, Fuhrer M S, Hernandez S C, Waltont S G 2012 *Nano Lett.* **12** 102

[48] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X F, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574

[49] Ago H, Kawahara K, Ogawa Y, Tanoue S, Bissett M A, Tsuji M, Sakaguchi H, Koch R J, Fromm F, Seyller T, Komatsu K, Tsukagoshi K 2013 *Appl. Phys. Express* **6** 075101

[50] Ding X L, Liu X X, Huang Y Y, Zhang X F, Zhao Q J, Xiang X H, Li G L, He P F, Wen Z Y, Li J, Huang Y H 2016 *Nano Energy* **27** 647

[51] Tsai H S, Hsiao C H, Lin Y P, Chen C W, Ouyang H, Liang J H 2016 *Small* **12** 5251

[52] Mannix A J, Kiraly B, Hersam M C, Guisinger N P 2017 *Nat. Rev. Chem.* **1** 0014

[53] Abanin D A, Levitov L S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 035416

[54] Jun Y W, Choi J S, Cheon J 2006 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45** 3414

[55] Fan L, Zou J, Li Z, Li X, Wang K, Wei J, Zhong M, Wu D, Xu Z, Zhu H 2012 *Nanotechnology* **23** 115605

[56] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033

[57] Zhang G, Wang J, Wu Z, Shi R, Ouyang W, Amini A, Chandrashekar B N, Wang N, Cheng C 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 763

[58] Oganov A R, Chen J, Gatti C, Ma Y, Ma Y, Glass C W, Liu Z, Yu T, Kurakevych O O, Solozhenko V L 2009 *Nature* **457** 863

[59] Kunstmann J, Quandt A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 035413

[60] Evans M H, Joannopoulos J D, Pantelides S T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045434

[61] Li W L, Chen Q, Tian W J, Bai H, Zhao Y F, Hu H S, Li J, Zhai H J, Li S D, Wang L S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 12257

[62] Li W L, Zhao Y F, Hu H S, Li J, Wang L S 2014 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **53** 5540

[63] Piazza Z A, Hu H S, Li W L, Zhao Y F, Li J, Wang L S 2014 *Nat. Commun.* **5** 3113

[64] Fowler J E, Ugalde J M 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 397

[65] Huang W, Sergeeva A P, Zhai H J, Averkiev B B, Wang L S, Boldyrev A I 2010 *Nat. Chem.* **2** 202

[66] Popov I A, Piazza Z A, Li W L, Wang L S, Boldyrev A I 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 144307

[67] Boustani I 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16426

[68] Liu Y, Penev E S, Yakobson B I 2013 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **52** 3156

[69] Zhang Z, Yang Y, Gao G, Yakobson B I 2015 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **54** 13022

[70] Yuan J H, Zhang L W, Liew K M 2015 *RSC Adv.* **5** 74399
[71] Zhang Z H, Yang Y, Penev E S, Yakobson B I 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1605059
[72] Xu S G, Zhao Y J, Liao J H, Yang X B, Xu H 2016 *Nano Res.* **9** 2616
[73] Piazza Z A, Popov I A, Li W L, Pal R, Zeng X C, Boldyrev A I, Wang L S 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 034303
[74] Bao L H, Qi X P, Tana, Chao L M, Tegus O 2016 *CrystEngComm* **18** 1223
[75] Das S K, Bedar A, Kannan A, Jasuja K 2015 *Sci. Rep.* **5** 10522
[76] Tynell T, Aizawa T, Ohkubo I, Nakamura K, Mori T 2016 *J. Cryst. Growth* **449** 10
[77] Liu H H, Zhang L, Zhao G Q, Feng G, Min G H 2015 *Ceram. Int.* **41** 7745
[78] Dorneles L S, Venkatesan M, Moliner M, Lunney J G, Coey J M D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6377
[79] Kato Y, Shiraishi N, Tsuchimine N, Kobayashi S, Yoshimoto M 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 378
[80] Stankiewicz J, Rosa P F S, Schlottmann P, Fisk Z 2016 *Phys. Rev. B* **94** 125141
[81] Kou L, Ma Y, Tang C, Sun Z, Du A, Chen C 2016 *Nano Lett.* **16** 7910
[82] Padilha J E, Miwa R H, Fazzio A 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 25491
[83] Massote D V P, Liang L B, Kharche N, Meunier V 2016 *Phys. Rev. B* **94** 195416
[84] Sun H, Li Q, Wan X G 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 14927
[85] Wang H F, Li Q F, Gao Y, Miao F, Zhou X F, Wan X G 2016 *New J. Phys.* **18** 073016
[86] Zabolotskiy A D, Lozovik Y E 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165403
[87] Pang Z Q, Qian X, Wei Y J, Yang R G 2016 *EPL* **116** 36001
[88] Spear J C, Ewers B W, Batteas J D 2015 *Nano Today* **10** 301
[89] Mortazavi B, Dianat A, Rahaman O, Cuniberti G, Rabczuk T 2016 *J. Power Sources* **329** 456
[90] Hardikar R P, Das D, Han S S, Lee K R, Singh A K 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 16502
[91] Huang S Z, Zhang L L, Zhu J L, Jiang S P, Shen P K 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 14155
[92] Meng W, Wen L N, Song Z H, Cao N, Qin X 2017 *J. Solid State Electrochem.* **21** 665
[93] Wang M, Yang Y, Yang Z Z, Gu L, Chen Q W, Yu Y 2017 *Adv. Sci.* **4** 1600468
[94] Jena N K, Araujo R B, Shukla V, Ahuja R 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 16148
[95] Rao D W, Zhang L Y, Meng Z S, Zhang X R, Wang Y H, Qiao G J, Shen X Q, Xia H, Liu J H, Lu R F 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 2328
[96] Kou L, Ma Y, Zhou L, Sun Z, Gu Y, Du A, Smith S, Chen C 2016 *Nanoscale* **8** 20111
[97] Shi L, Ling C Y, Ouyang Y X, Wang J L 2017 *Nanoscale* **9** 533
[98] Liu C S, Wang X F, Ye X J, Yan X H, Zeng Z 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 194306
[99] Li L L, Zhang H, Cheng X L 2017 *Comput. Mater. Sci.* **137** 119
[100] Wang J C, Du Y, Sun L X 2016 *Int. J. Hydrogen Energy* **41** 5276
[101] Tayran C, Aydin S, Cakmak M, Ellialtioglu S 2016 *Comput. Mater. Sci.* **124** 130
[102] Sahle C J, Sternemann C, Giacobbe C, Yan Y G, Weis C, Harder M, Forov Y, Spiekermann G, Tolan M, Krisch M, Remhof A 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 19866
[103] Ramanan B A 2017 *J. Mol. Struct.* **1131** 171
[104] Kolmogorov A N, Shah S, Margine E R, Kleppe A K, Jephcoat A P 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 075501
[105] Li X, Huang X L, Duan D F, Wu G, Liu M K, Zhuang Q, Wei S L, Huang Y P, Li F F, Zhou Q, Liu B B, Cui T 2016 *Rsc. Adv.* **6** 18077
[106] Hudson Z M, Wang S 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1584

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

Preparation, structure configuration, physical properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials*

Guo Ze-Kun# Tian Yan# Gan Hai-Bo Li Zi-Juan Zhang Tong Xu Ning-Sheng
Chen Jun Chen Huan-Jun Deng Shao-Zhi Liu Fei†

(*Guangdong Key Laboratory of Display Materials and Technologies, State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology, School of Electronics and Information Technology, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China*)

(Received 12 September 2017; revised manuscript received 10 October 2017)

Abstract

With the rise of graphene, two-dimensional nanomaterials have been significantly developed in recent years. As novel two-dimensional nanostructures, borophene and alkaline-earth metal boride two-dimensional materials have received much attention because of their unique physical and chemical properties, such as high Fermi velocities, high electron mobilities, large Young's moduli, high transparencies, negative Poisson's ratios and high chemical stabilities. This paper focuses on the researches of the fabrication techniques, structure configurations, properties and applications of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials. Firstly, the current preparation methods and structure configurations of borophene are summarized. Secondly, the possible structures and fabrication techniques of two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials are introduced in detail. Thirdly, the physical properties of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials are investigated. Finally, the most promising application areas of borophene and two-dimensional alkaline-earth metal boride nanomaterials in the future are predicted.

Keywords: borophene, two-dimensional alkaline-earth metal boride nanostructures, fabrication technique, structure configuration

PACS: 77.84.Bw, 71.20.Dg, 81.07.–b, 61.48.–c **DOI:** 10.7498/aps.66.217702

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB933601), the Special Foundation of State Major Scientific Instrument and Equipment Development of China (Grant No. 2013YQ12034506), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2016A030313313), the Scientific Research Staring Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China (Grant No. [2014]1685), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 111gzd05), and the State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technology Independent Subject (Grant No. OEMT-2015-RC-05).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: liufei@mail.sysu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

石墨烯纳米带的制备与电学特性调控

张辉 蔡晓明 郝振亮 阮子林 卢建臣 蔡金明

Fabrication and electrical engineering of graphene nanoribbons

Zhang Hui Cai Xiao-Ming Hao Zhen-Liang Ruan Zi-Lin Lu Jian-Chen Cai Jin-Ming

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 218103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.218103
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218103
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

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

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究
Scanning tunneling microscopy study of in-plane graphene-hexagonal boron nitride heterostructures
物理学报.2015, 64(7): 078101 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078101

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

石墨烯纳米带的制备与电学特性调控*

张辉[1)#] 蔡晓明[2)#] 郝振亮[1)] 阮子林[1)] 卢建臣[1)] 蔡金明[1)†]

1) (昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

2) (昆明理工大学机电工程学院, 昆明 650500)

(2017 年 8 月 29 日收到; 2017 年 9 月 25 日收到修改稿)

石墨烯由于其独特的晶体结构展现出了特殊的电学特性, 其导带与价带相交于第一布里渊区的六个顶点处, 形成带隙为零的半金属材料, 具有优异的电子传输特性的同时也限制了其在电子学器件中的使用. 因而科研人员尝试各种方法来打开其带隙并调控其能带特性, 主要有利用缺陷、应力、掺杂、表面吸附、结构调控等手段. 其中石墨烯纳米带由于量子边界效应和限制效应, 存在带隙. 本综述主要介绍了制备各类石墨烯纳米带的方法, 并通过精确调控其细微结构, 从而对其进行精确的能带调控, 改变其电学特性, 为其在电子学器件中的应用提供一些可行的方向.

关键词: 石墨烯, 纳米带, 能带工程

PACS: 81.05.ue **DOI:** 10.7498/aps.66.218103

1 引 言

2004 年, 英国曼彻斯特大学的两位科学家 Geim 和 Novoselov [1] 采用机械剥离的方法, 首次成功地将石墨烯从高定向裂解石墨中剥离出来. 石墨烯是以 sp^2 杂化形成的一种二维蜂窝状网络结构, 是一种只有单原子厚度的 (约 0.335 nm) 二维晶体材料. 其独特的二维晶体结构使之具有优异的电学、热学、光学、力学特性 [2−6]. 其中, 完美的单层石墨烯带隙为零, 导带与价带在狄拉克点交汇, 电子作为无质量的狄拉克费米子传输, 迁移率可达 2×10^5 $cm^2/(V\cdot s)$, 使其在电子器件、光学器件、化学、生物传感器、电池能源等领域具有良好的应用前景 [7−11], 特别是在半导体领域, 石墨烯有望取代硅在产业中的领导地位. 但零带隙的特点使其应用存在局限性, 如在晶体管方面, 虽然其导电性能优异, 但石墨烯晶体管难以截止, 大大限制了其开关电流比, 无法满足日益发展的大规模集成电路低静态功耗的要求 [12]. 因此, 石墨烯禁带宽度的获取及连续调控成为石墨烯研究的热门方向, 科学家们通过各种方式来打开石墨烯的带隙.

热力学第二定律表明, 晶体点阵中会存在一定数量的失调和缺陷, 而缺陷影响着材料的电学、光学、磁学、热学以及力学性能, 例如半导体的导电率、金属的延展性以及机械强度等都很大程度上受到结构缺陷的影响. 同样, 石墨烯中的缺陷也极大地影响了其电学性能 [13−18]; 对石墨烯进行掺杂处理是改变其性能的一个重要手段. 由于其价带与导带相交于布里渊区的 K (K') 处形成的零带隙的特殊能带结构, 使得其很容易受表面吸附与掺杂的影响从而使价带、导带分离 [19]; 石墨烯晶体结构的对称性会影响其能带结构, 通过施加应力改变晶体结构的对称性, 也可以改变其能带结构 [20]; 化学改性也可以打开石墨烯带隙, 比如通过氧化还原法制备的石墨烯含有大量的含氧官能团, 存在一个带隙, 且带隙随着含氧量的变化而变化 [21]; 理论研究表明, 双层石墨烯的堆垛有 AA 型、AB 型以及扭转

* 国家自然科学基金 (批准号: 11674136) 和云南省中青年学术带头人预备人才项目 (批准号: 2017HB010) 资助的课题.

共同第一作者.
† 通信作者. E-mail: j.cai@kmust.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

的形式, 堆叠的顺序以及扭曲的角度将影响石墨烯的物理性质[22]. 但是这些方法不容易精确调控石墨烯的能带结构和带隙大小, 而通过调节石墨烯纳米带 (graphene nanoribbon, GNR) 的精细结构则可能实现这个目标. 当二维的石墨烯被制成准一维的GNR时, 由于量子限域效应, 其电学性能会发生显著改变, 当GNR的尺寸小于10 nm时, 获得的带隙往往是显著可观测的. 因此, GNR研究的重要性显而易见, 其制备方法也逐渐丰富[23−28]. 其中, 蔡金明等借助扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM), 利用有机前驱体分子进行自下而上可控自组装来制备GNR, 实现了GNR结构的原子级精确, 从而可精确调控其特性. 人们通过控制GNR的边界形貌、宽度、掺杂以及制备异质结等, 精确地调制GNR的电子结构, 从而达到打开石墨烯带隙、调控其特性的目的. 本文系统地介绍了通过精确改变GNR的微结构来实现石墨烯带隙的获得以及能带的调控, 包括GNR的制备方法、对纳米带进行各种修饰来改变电子结构、对基于GNR电子器件的应用进行探讨, 可为石墨烯的产业化应用提供参考.

2 GNR的制备

GNR的制备总体来说可以分为自上而下 (top-down) 法和自下而上 (bottom-up) 法两条路径. 所谓的自上而下法一般是通过物理方法, 比如裁剪、刻蚀等, 将石墨烯或者碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 制成GNR, 是一种从大尺寸到纳米带的方法. 相反, 自下而上法一般则是利用含碳分子相互作用形成GNR, 一般是从小尺寸分子到GNR的方法, 比如化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)、有机分子可控自组装等.

2.1 裁剪石墨烯

声化学裁剪石墨烯片得到GNR已有报道[23], 首先利用化学法制备得到石墨烯片, 再将得到的石墨烯片分散到十二烷基硫酸钠和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 的混合溶液中, 超声得到悬浊液. 再往悬浊液中加入水合肼, 经过搅拌、冷却以及离心等步骤, 最终得到目标产物. 利用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 以及拉曼光谱, 对目标产物进行结构以及成分分析, 如图1所示. 图1 (a) 是最终产物的AFM图, 图1 (b) 是图1 (a) 中局部放大的AFM图, 可知最终产物的带宽集中分布在20 nm附近, 长度能达到几微米. 图1 (c) 中石墨烯的特征峰G峰的存在证实最终产物是石墨烯. 除此之外, Bai等[26]利用Si纳米线作为腐蚀保护隔膜置于石墨烯上, 腐蚀掉其余未被保护的石墨烯区域得到GNR. 通过采用不同长度和直径的的纳米线保护膜可制备出不同尺寸的纳米带. Tapasztó等[29]利用STM光刻法制备出宽度为2.5—15 nm、长度达到120 nm的GNR. 裁剪石墨烯, 可以制备出较长的纳米带, 但这种方法制备出的纳米带的宽度以及边界结构不是很稳定.

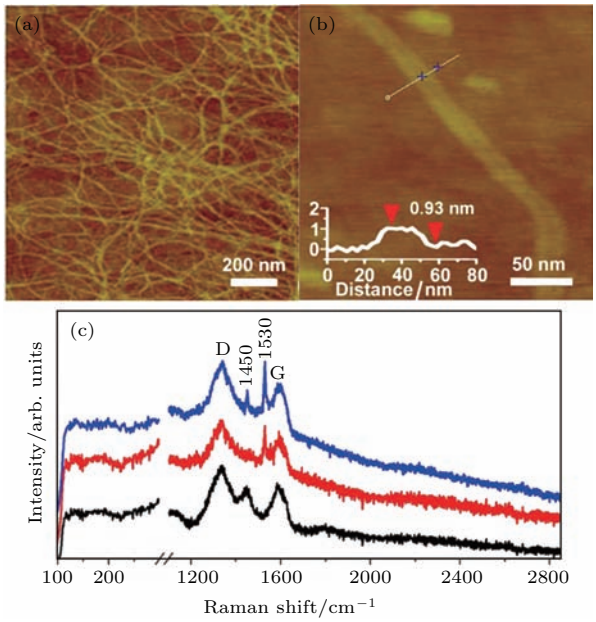


图1 声化学裁剪法制备的GNR[23] (a) GNR的AFM图; (b) 局部放大的AFM图; (c) 拉曼图

Fig. 1. GNR tailored by sono-chemical method[23]: (a) The STM image of GNR; (b) high-resolution STM image; (c) Raman spectra.

2.2 裁剪CNT

CNT可以看成是GNR卷曲而成的, 那么相对地, 其逆过程也是可行的. 裁剪CNT可以得到带宽和边界形貌可控的GNR, 该方法已经在试验和理论中得到证实, 比如等离子刻蚀法[30], 将多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 嵌入聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中, 用KOH溶液去除掉PMMA, 使纳米管上部分暴露出来, 再置于Ar^+氛围中, 未被保护的纳米管会被刻蚀掉. 刻蚀掉CNT的第一层会留下一层CNR, 刻蚀掉CNT的第二层会留下双层CNR等. 化学腐蚀法[24]是

将MWCNT悬浮在H_2SO_4与$KMnO_4$的混合溶液中, 沿着某个轴向打开C—C键, 可以得到长度达到4 μm、宽度为100—500 nm、层数在1—30层之间的GNR. 由于化学法会产生很多不可控的含氧官能团以及结构缺陷, 将导致电导下降. 另一种方法[31,32]是用原子做插层之后再用氨去剥出GNR, 这种方法效率不高, 但提供了一种新的可能性. 过渡金属粒子(Ni, Co, Cu)催化剪切MWCNT[33,34], 在这个剪切的过程中, 过渡金属粒子作为催化剂, 将C—C与H—H键的解离. 此外, 其还可以作为被腐蚀掉的C的金属溶剂. 这种方法由于没有涉及活性的化学处理, 因而使得其边界结构稳定. 图2所示是以上四种裁剪CNT的示意图. 除了利用上述方法来裁剪CNT外, 还有其他有效的方法, 比如声化学电化学解离[35,36]、激光辐射[37]、STM原位操作[38]等. 这种裁剪石墨烯或者CNT的方法大多涉及活性的化学处理, 在获得GNR的同时, 结构缺陷以及残留的官能团较多, 结果难以精确控制. 但是就目前的GNR制备方法而言, 这种方法产量较高, 更适合投入商业使用.

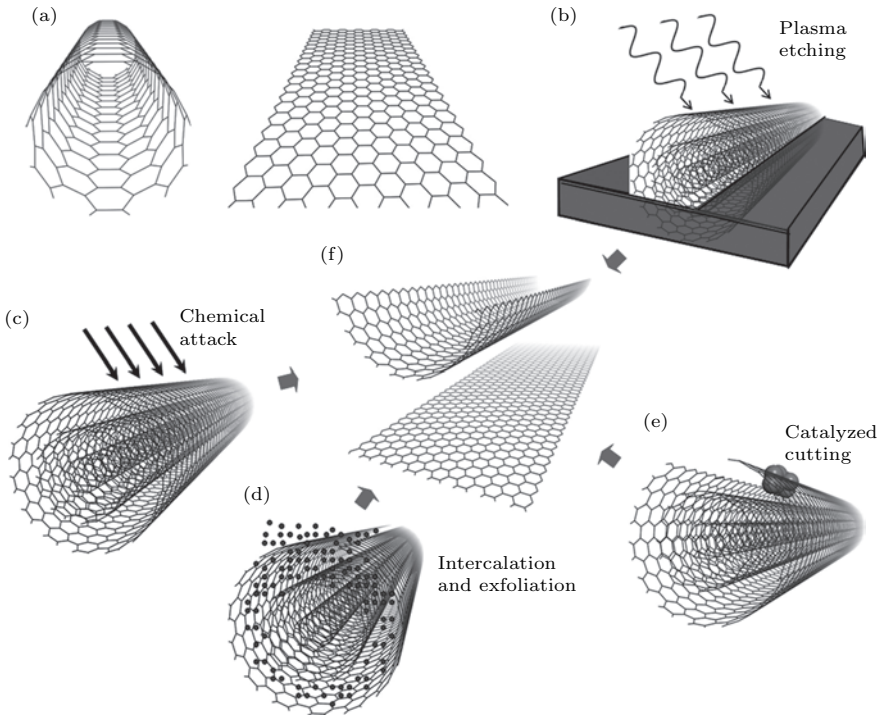


图2 四种裁剪CNT的方法[39] (a) CNT和GNR的结构示意图; (b) 等离子刻蚀; (c) 化学腐蚀; (d) 插层与剥落; (e) 过渡金属原子催化剪切; (f) 最终的GNR

Fig. 2. Several methods of tailoring GNR[39]: (a) Structure of GNR and CNT; (b) plasma etching; (c) chemical attack; (d) intercalation and exfoliation; (e) catalyzed cutting with transition metal; (f) final graphene.

2.3 CVD法

CVD方法经常被用来大批量制备CNT, 基于此, CVD方法也被广泛用于石墨烯及其纳米带的制备上. 很多实验表明, 在不同基底上采用CVD方法也可以制备出大尺寸和高质量的石墨烯[3,25,40−43]. 最近, 随着研究的深入, 采用CVD法也已经成功制备出了GNR等[44−48].

Pan等[25]采用常压CVD法, 选择铜箔作为基底, 甲烷作为碳源, 在Cu基底上长出单层石墨烯, 此外, 在石墨烯上还发现有宽度100 nm左右、40 nm左右和小于10 nm的GNR, 长度在微米量级. 用STM以及扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscope, STS)观测其形貌并确定边界形貌与电子结构的信息. 如图3(a)所示, 光亮的条带是GNR. 图3(b)是图3(a)中黑色方框区域放大图像, 可以发现条带边缘处较中间部分更加明亮, 右侧三种结构模型则是用来解释所观测的现象, 进一步通过对比纳米带边缘处的明亮条带的高分辨率STM图(图3(c))与5—7环重构的边界的计算模型(图3(d)), 得出这种5—7环重构的边界与试验所观测的结果非常接近, 说明CVD法制备纳米带的边缘存在缺陷的可能性, 因此也会带来许多诸如电学与磁学性质的改变. CVD法制备GNR尺寸可变化

范围较大, 是研究GNR电子器件的有效途径. 但同时其结构和尺寸难以控制, 电学性能很难得以精确地调控.

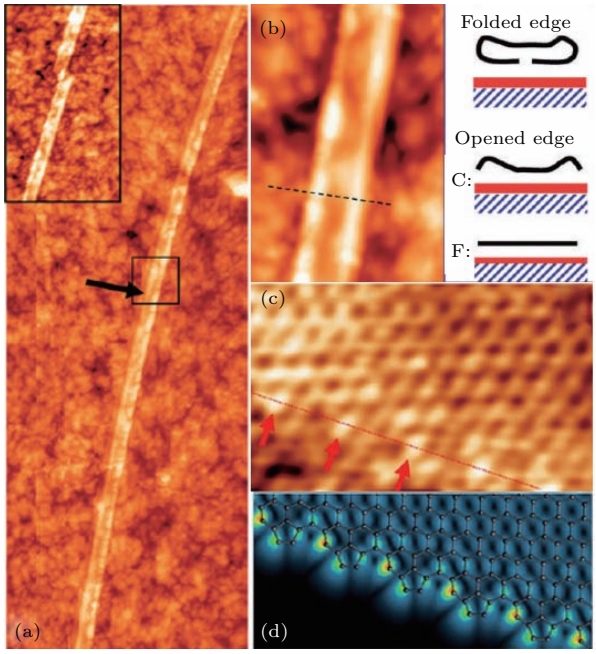


图3 CVD法制备的GNR[25] (a) GNR的STM图(尺寸为: 300 nm × 800 nm); (b) 局部高分辨的STM以及可能的带结构示意图(尺寸为: 52 nm × 80 nm); (c) 实验观测的高分辨的纳米带的边缘的STM图; (d) 理论计算的5—7环重构边界

Fig. 3. GNR that using CVD[25]: (a) STM image (size: 300 nm × 800 nm); (b) small-scale of the GNR and possible structures (size: 52 nm × 80 nm); (c) STM image of the edge of the GNR; (d) calculated 5–7 reconstructed edge.

2.4 有机分子可控组装结构原子级精确的GNR的方法

该方法一般是用热蒸发的方法将设计好的含有卤族元素的前驱体分子蒸发到保持在低温T_1 °C的单晶金属基底上, 通常为Au单晶, 在金属基底的催化作用下, 前驱体脱去卤族元素, 形成自由基, 分子通过自由基之间C—C键聚合形成分子链. 然后将样品加热到更高的温度T_2 °C, 分子链内部发生环化脱氢反应形成GNR. 由于GNR的结构完全取决于前驱体分子构型, 因此这种方法可以得到结构精确可控的GNR, 从而精确控制GNR的电学特性. Cai等[27]在2010年首次使用上述方法成功制备出$N = 7$的扶手型石墨烯纳米带 (armchair graphene nanoribbon, AGNR), 并研究了其带隙. 如图4所示, 前驱体分子1 (10, 10′-二溴-9, 9′-二蒽, DBBA)分别在200 °C, 400 °C下经过脱溴、C—C键结合以及环化脱氢, 最终形成$N = 7$的AGNR. 图4 (a)和图4 (b)是分子链和GNR的STM图像. 利用STM等手段, 可以清楚地了解这种方法反应的不同阶段并理解其反应机理. 采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)的局域态密度近似(local density approximation, LDA)和GW近似(G代表格林函数, W表示含屏蔽相互作用)计算得到的结果显示, 这种$N = 7$的AGNR带隙分别为1.6 eV和

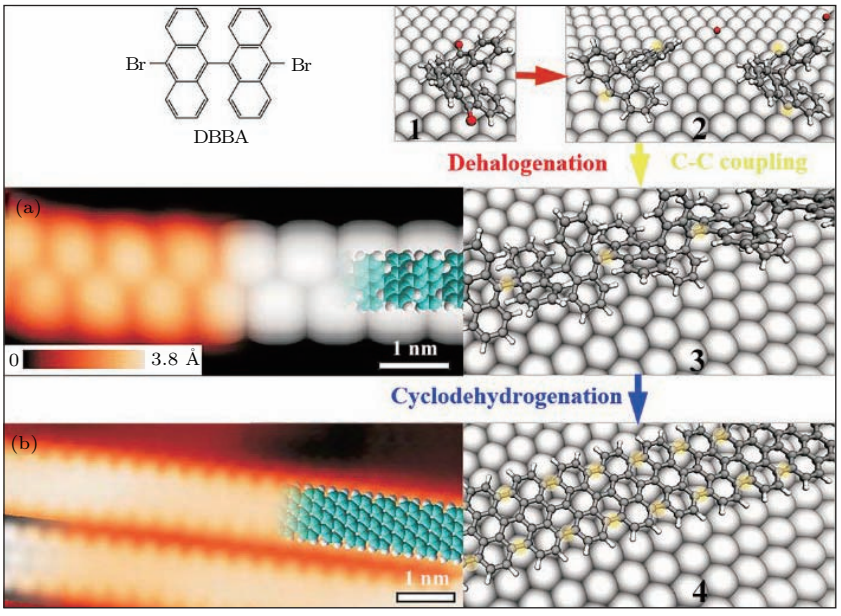


图4 原子级精确的$N = 7$的AGNR的合成流程与结构示意图及相应的STM图[27]

Fig. 4. The STM images and synthetic process of theatomic precision AGNR of $N = 7$[27].

3.8 eV. 此外, 采用6, 11-二溴-1, 2, 3, 4-四苯基-三亚苯作为前驱体分子, 在250 °C, 440 °C下经过两步加热最终得到结构精确的波纹状GNR. 这种方法制备的GNR结构精确可控, 为其他不同宽度和形貌的纳米带的制备提供了借鉴. 此外, 也有报道利用这种方法制备出结构精确的多层GNR[49], 证明这种方法在其他维度上也是行之有效的. 利用这种方法制备各种结构原子级精确的GNRs, 从而调控其电学性能的研究结果将在下章重点介绍.

上述方法可以制备结构完美的GNR, 但需要在超高真空环境中的单晶金属基底上生长, 成本非常昂贵, 另外金属基底限制了器件的制备, 在转移GNR时又容易受到化学品污染, 影响GNR性能. 因此, 科学家将这种方法推广到了CVD和溶液中.

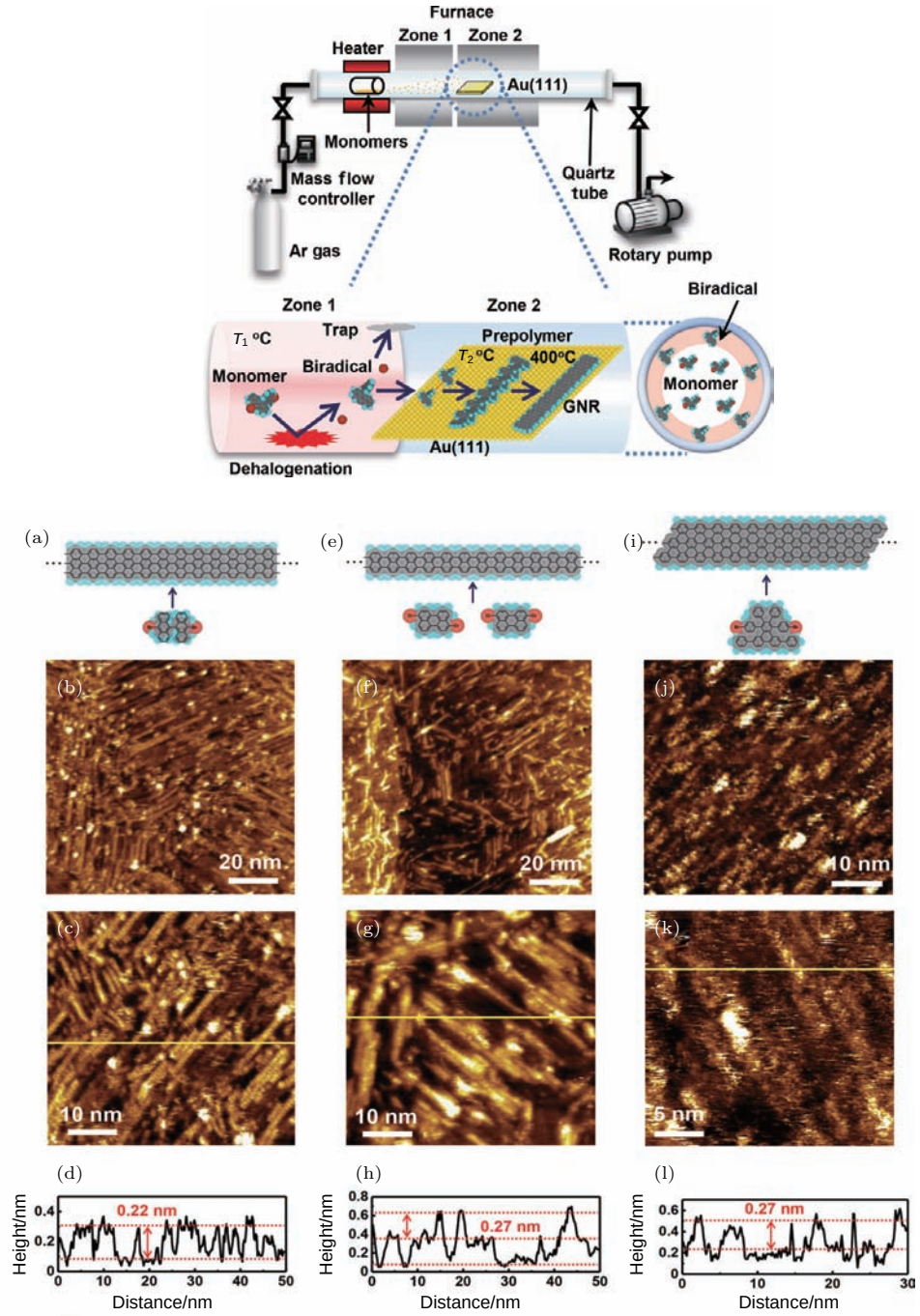


图5 RP-CVD法制备几种宽度的GNR (上: 设备示意图)[44] (a), (e), (i) 分别是三种前驱体分子; (b), (f), (j), (c), (g), (k) 是对应前驱体合成纳米带的STM图; (d), (h), (l) 对应纳米带 (c), (g), (k) 的高度图

Fig. 5. Fabricating GNR with RP-CVD (up: the schematics of experimental setup)[44]: (a), (e), (i) Three kinds of precursor molecule; (b), (f), (j), (c), (g), (k) the STM images correspond to the three molecules; (d), (h), (l) the height of the GNR corresponds to the (c), (g), (k).

Sakaguchi 等[44] 采用一种改进的自由基聚合化学气相沉积 (radical-polymerized chemical vapor deposition, RP-CVD) 法, 在低压条件下用 Au(111) 作为基底, 制备出几种不同宽度以及边界形貌的 GNR. 图 5 上部给出了 RP-CVD 制备 AGNR 的设备示意图. 这种方法可以独立控制三个温区, 即前驱体加热区、通道区 (Zone 1) 和 GNR 生长区 (Zone 2) 的温度. 系统用旋片式机械泵抽气并通入 Ar 气使气管内压强稳定在 1 Torr, 将放置在前驱体加热区的分子加热到 200—250 °C 蒸发, 经过加热到 T_1 温度的 Zone 1 区, 沉积在加热到 250—300 °C 的 Zone 2 区域中的 Au(111) 基底上, 保温 15 min, 通过聚合形成分子链; 然后将温度提高到 400—450 °C, 再保温 10 min, 经过脱氢反应形成 GNRs. 图 5 (a), (e), (i) 是不同宽度的 GNR 以及其相应的前驱体分子的结构模型 (不同前驱体分子的反应温度有所差异). 图 5 (b), (f), (j) 和图 5 (c), (g), (k) 是其相应的 STM 图. 从图中可以发现, 在明亮的条带下方还有颜色较暗的条带, 说明所制备的 GNR 是多层纳米带. 图 5 (d), (h), (l) 是图 5 (c), (g), (k) 中黄线处所对应的高度图, 可以看到, 单层 GNR 高度有 0.22 nm 和 0.27 nm 两种, 这种差异可能是因为不同前驱体之间存在不同相互作用造成的. 研究表明, GNR 的带隙与其宽度及边界形貌相关[45,46], 上述三种 AGNR 用光学吸收谱测得的光学带隙分别为 1.6, 0.8, 1.3 eV.

Chen 等[47] 用小分子 6, 11-二溴-1, 2, 3, 4-四苯基三亚苯 (DBTT) 作为前驱体, 用常压 CVD 成

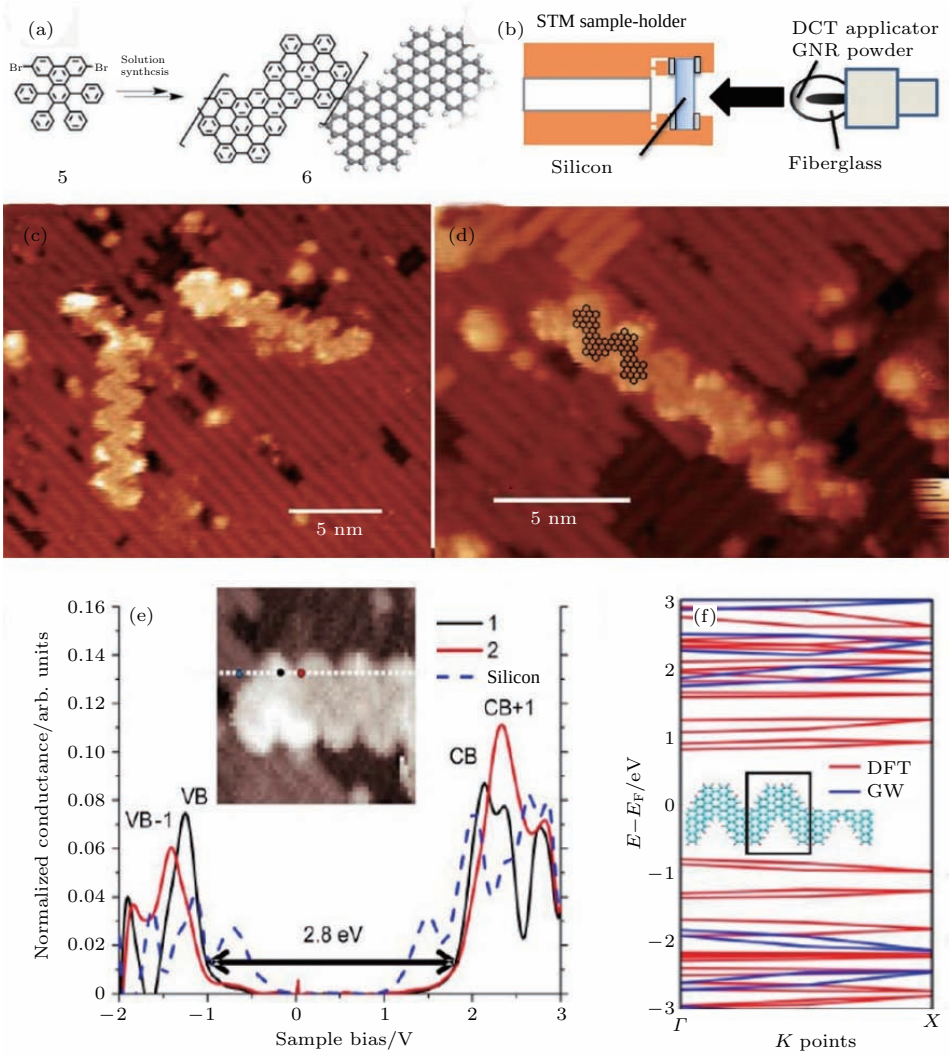


图 6 H:Si(100) 基底上合成波纹状 GNR[28] (a) 前驱体分子和波纹状纳米带的结构示意图; (b) DCT 法示意图; (c) 波纹状 GNR 的室温 STM; (d) 是 (c) 中的局部放大的 STM 图; (e) 选取位置测得的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱; (f) 计算的带隙结构

Fig. 6. GNR on H:Si(100)[28]: (a) Precursor and synthetic diagram; (b) schematic of the DCT; (c) STM image and it's small-scale image shows in (d); (e) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ maps of the selected points; (f) calculated results.

功制备出 $N=7$ 的AGNR, 并将其制备成场效应晶体管 (fielde ffect transistor, FET) 发现其开关比可以达到6000. 此外利用这种方法也成功制备出N掺杂以及N和S共同掺杂的波纹状的GNR以及它们的异质结. 2017年, Chen等[48]以3′, 6′-二溴-1, 1′: 2′, 1″-三联苯 (DBTP) 为前驱体, 成功制备出 $N=9$ 且光学带隙约为1.0 eV的AGNR.

Radocea等[28]采用了一种超真空环境下的干式接点转移 (dry contact transfer, DCT) 工艺将GNR转移到钝化的H: Si(100)基底上, 利用UHV-STM (ultra high vacuum scanning tunneling microcope) 对转移后的GNR进行研究, 获得了原子级形貌的图像, 并对GNR的电学性能进行了测量. 图6 (a) 是前驱体分子5以及形成的波纹状GNR的结构示意图. 图6 (b) 则是将GNR转移到H: Si(100)基底的DCT法示意图. 图6 (c) 和图6 (d) 是波纹状GNR的STM图. 图6 (e) 是虚线处三点的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱. GNR边缘的电学信息比较丰富, 因此图6 (e) 则是选择了边缘一侧 (图中虚线上红点) 的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱的结果作为参考值, 测得其带隙值为2.80 eV (选取峰底[50]). 图6 (f) 中红色曲线是基于DFT的LDA近似计算得到的能带结构, 其隙约为1.6 eV, 蓝色曲线是更为准确的准粒子GW近似计算得到的能带结构, 带隙值是3.6 eV. 基于GW近似计算的结果更接近于GNR的本征带隙, 而 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱得到的结果受到基底和探针的巨大影响, 带隙要小得多. 此外, 由于在溶液中制备GNR不可避免地会有杂质污染, 因此其带隙与上述超高真空环境下得到的GNR的带隙值有少许差别 (约2.0 eV)[51].

3 纳米带的能带调控

3.1 利用纳米带宽度调控能带

GNR由于量子限域的作用, 存在带隙并且其带隙与其宽度有关[45,46]. GNR的带隙随着宽度的减小而增大, 当AGNR的尺寸减小到2 nm时, 带隙变化满足 $N=3p, 3p+1, 3p+2$ 成周期性振荡变化规律[52]. 自从Cai等[27]采用自下而上可控有机分子自组装方法获得 $N=7$ 的AGNR之后, 其他宽度的AGNR也被陆续制备出来[53−60], 能带特性也得到了研究.

Zhang等[53]选取分子7 (1, 4, 5, 8-四溴萘, TBN) 作为前驱体分子 (图7 (a)), 分别在370 K和470 K经过脱卤和脱氢环化反应, 形成 $N=5$ 的AGNR ($p=3n+2$), 图7 (b) 即高分辨STM图像. 为检测 $N=5$ 的AGNR的电学性能, 纳米带边缘以及在Au(111)基底上对比测得相应的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱图, 如图7 (c) 所示. 占据态位于−0.7 eV, 而未占据态则位于2.1 eV, 得到带隙为2.8 eV, 实验结果与采用GW近似计算的结果 (1.32 eV) 差距较大, 这可能是 $N=5$ 的AGNR与Au(111)基底和STM探针之间有较强的交互作用 (比如极化作用) 导致的. 然而, 这一结果与之后Kimouche等[54]通过实验得到的两种不同长度的 $N=5$ 的AGNR的带隙 (小于1 eV) 也有较大差异, 这可能受到不同GNR长度的影响, 当然可能还有其他因素, 需要更多的实验去验证 (如在GNR和基底之间沉积一层NaCl作为缓冲层, 继而再去研究其带隙值).

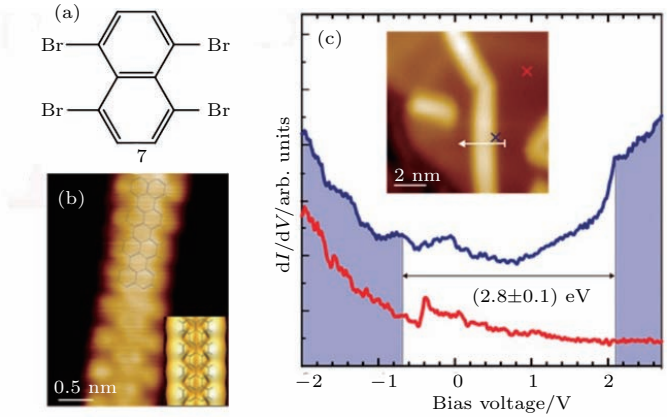


图7 $N=5$ 的AGNR结构与能带示意图[53] (a) 前驱体分子; (b) STM图; (c) 边界与基底的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱

Fig. 7. Structure and band gap of $N=5$ AGNR[53]: (a) The precursor; (b) STM image; (c) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ maps of edge and substrate.

Ruffieux 等[56]研究了 $N=7$ 的 AGNR 的能带结构信息, 如图 8 所示. 其中, 图 8 (a) 是 $N=7$ 的 AGNR 的前驱体 (分子 8) 以及反应示意图; 图 8 (b) 是几步加热反应后所得的纳米带的 STM 示意图; 图 8 (c) 分别对应着纳米带的带隙 (红线) 和金属 Au(111) 基底 (黑线) 的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱. 金属基底上测量的带隙结构与上面 $N=5$ 的结果基本一致, 而纳米带的电子结构则明显不一样. 其中, 价带顶位于 −0.7 eV, 导带底位于 1.6 eV, 其带隙为 2.3 eV. 这样的结果比采用 GW 近似计算得到的结果 (3.7±0.1) eV 要小很多. 当 GNR 沉积在金属基底上时, 基底的极化作用降低了 GNR 的带隙. 此外, 针尖也会影响所测的结果, 而 GW 近似计算的结果是独立的 GNR 的带隙大小.

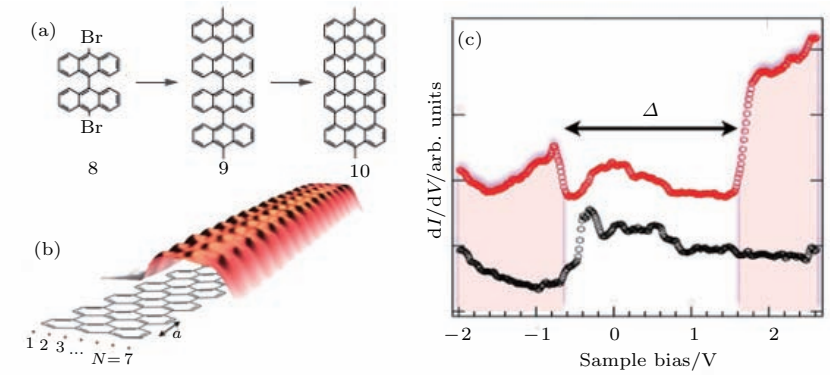


图 8 $N=7$ 的 AGNR[56] (a) 合成过程示意图; (b) 电子态的分布图; (c) AGNR 和基底上的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 图

Fig. 8. AGNR of $N=7$ [56]: (a) Diagram of synthesis; (b) distribution of electronic states; (c) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ maps.

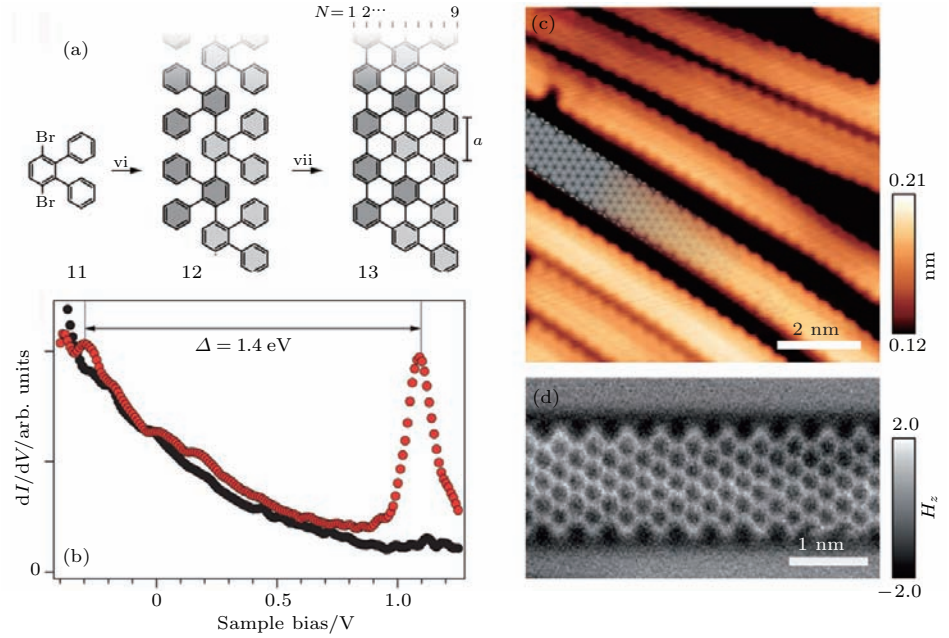


图 9 $N=9$ 的 AGNR[57] (a) 合成示意图; (b) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 图; (c) STM 图; (d) AFM 图

Fig. 9. AGNR of $N=9$ [57]: (a) Diagram of synthesis; (b) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ maps; (c) large-scale STM image; (d) high resolution nc-AFM image.

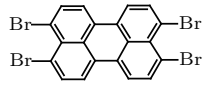
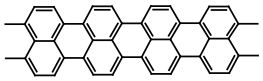
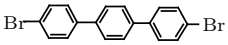
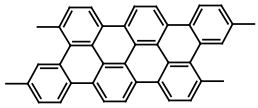
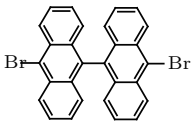
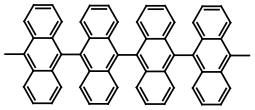
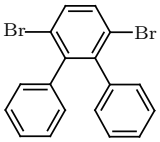
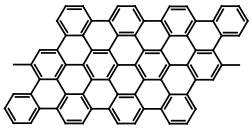
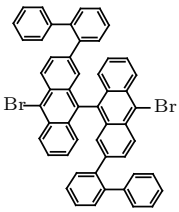
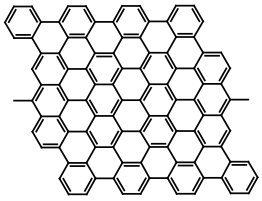
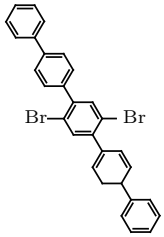
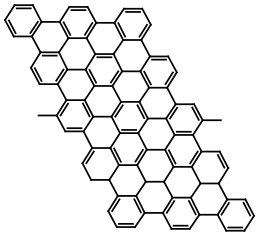
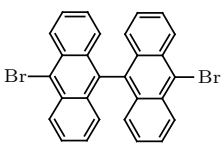
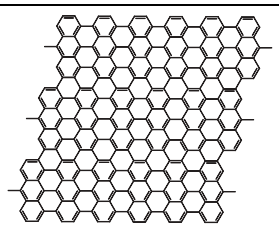
2017 年, Talirz 等[57]成功制备出 $N=9$ 的 AGNR ($p=3n$) 并研究了其电学性能. 如图 9 所示, 前驱体分子 11 (二溴-邻三联苯) 加热蒸发沉积到金属基底 Au(111) 上, 在 150 °C 发生了脱溴反应, 在 250 °C, 分子在表面扩散, 并在自由基位置结合, 形成分子链 12. 进一步加热到 350 °C 时, 分子链内发生了脱氢环化形成 $N=9$ 的 AGNR, 反应过程如图 9 (a) 所示. 图 9 (c) 是 STM 图, 可以看出, 除了蓝色圆圈所标出的结构缺陷外, 总体结构完整. 图 9 (d) 是 GNR 的高分辨 AFM 图像, 可

以清楚地看到扶手型的边界, 和$N = 9$的AGNR的纳米带宽度, 这与设计的结果一致. 图9 (b)是$\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$谱图, 其中, 黑线是基底的$\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$谱, 红线则是该$N = 9$的AGNR的$\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$谱, 从图中可以看到纳米带的价带顶和导带底分别位于 −0.3 eV和1.1 eV, 即带隙为1.4 eV, 而通过准粒子GW近似计算的带隙为2.1 eV. 如考虑上基底与吸附分子之间的距离以及它们自身极化的影响后, 最终计算的结果为1.1 eV, 这一结果与实验结果较为接近.

另外, 相同宽度的边界为扶手型的纳米带之间可以通过高温使边界处发生C—C键结合, 形成倍宽的纳米带[55,60]. 也制备出一些其他宽度的GNRs (表1), 并计算了其带隙. 总体而言, 通过控制纳米带的宽度, 可以调控其带隙的大小, 但是仍然有许多其他宽度的GNR在制备上还是空白, 需要科研工作者们去完善.

表1 不同带宽和带隙的GNRs

Table 1. GNRs with different widths and band gaps.

前驱体分子	形成的GNR的结构	N	族	带隙		
				实验/eV	计算值/eV	文献
		5	$3p+2$	2.8	1.3 (GW)	[53]
		6	$3p$			[55]
		7	$3p+1$	2.3	1.6 (LDA) 3.7 (GW)	[27] [56]
		9	$3p$	1.4	2.1 (GW) 1.1 (纠正)	[57]
		13	$3p+1$	1.4	2.4 (GW)	[58]
		15	$3p$			[59]
		21	$3p$	> 1.2		[60]

3.2 边界因素的影响

GNR的电子结构除了受宽度因素的影响外, 其边界拓扑形貌以及周期性结构也是一个重要的影响因素. 锯齿形边界的石墨烯纳米带(zigzag graphene nanoribbon, ZGNR)由于其特殊的拓扑边界形貌, 使得其具有特殊的电学、光学、磁学性能[61−63]. 一直以来, 原子级精确的ZGNR鲜有报道. Ruffieux等[64]报道了$N = 6$的ZGNR的合成并测量了其电学性能(这里的N是垂直于长轴方向上C原子的个数). 如图10所示, 前驱体分子14 (2, 12-二溴-14-(3′, 5′-二甲基的-[1, 1′-联苯]-4-基)-二苯并[a, j]蒽)通过多步有机合成反应被成功制备出来. 首先前驱体分子以1 Å/min的沉积率沉积到Au(111)基底上. 加热到475 K时, 前驱体分子脱溴并形成分子链结构15(图10), 进一步加热分子链到625 K时, 脱氢环化反应发生并形成$N = 6$的ZGNR, 图10(b)是其STM图像, 可以发现在Au(111)基底上的ZGNR总体形貌完整规则、明亮一致, 可以确定该GNR的形貌与设计一致, 达到了原子级精确. 图10(c)是高分辨的AFM图, 可以清楚地看到完整的GNR的结构和锯齿型的边界(中间覆盖的是化学结构模型图). 对此ZGNR进行$\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$测试发现其带隙为1.5 eV (如图10(d)中红线所示), 由DFT计算的局域态密度(local density of states, LDOS)分布可得其带隙为1.4 eV (如图10(d)中灰线所示), 可以发现, 实验结果与理论计算值符合得非常好. 关于其他尺寸的ZGNR, 有研究表明, 带隙随着ZGNR宽度的增加而降低[65]. 此外, 除了扶手型和锯齿形边界的纳米带外还有手性的纳米带对于各GNR的电子结构调控需要继续深入探究[66,67].

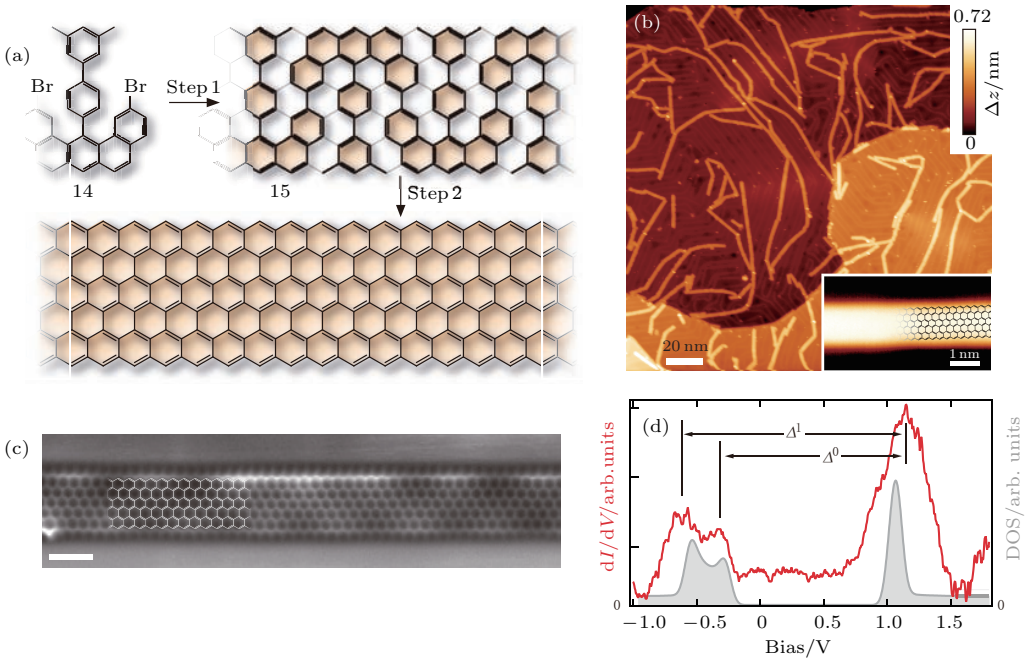


图10 $N = 6$的ZGNR的合成过程与形貌电学表征[64] (a) $N = 6$的ZGNR的合成示意图; (b) 不同基底梯度上ZGNR的STM图; (c) 局部选取的ZGNR的nc-AFM图; (d) STS的$\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$谱(红色)与理论计算的电子结构(灰色)

Fig. 10. Synthetic progress and morphology characterization of $N = 6$ ZGNR[64]: (a) Synthetic progress; (b) STM image of different gradients; (c) high resolution AFM image; (d) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ maps and calculated DOS.

3.3 掺杂与异质结

前面提到掺杂可以打开石墨烯的带隙, 同样对GNR进行掺杂也可以调控其电子结构和带隙. 利用上述方法对GNR的掺杂主要有N, B和S的内部和边界处的取代掺杂. Bronner等[68]研究了分别用1个、2个N原子去掺杂前驱体分子16 (6, 11-二溴-1, 2, 3, 4-四苯基-三亚苯). 前驱体分子通过金属表面可控有机分子自组装的方法形成N掺杂的波纹状的GNR. 通过高分辨电子能量损失谱和紫外光电子能谱研究发现, 能带结构随着掺杂而改变. 此外, 随着掺杂N数目的增加, 带隙比不掺杂的略有减小. Cai等[51]用4个N原子掺杂的分子17 (5, 5′-(6, 11-二溴-1, 4-二苯基三亚苯-2, 3-取代基)二

嗪啶) 与未掺杂的分子16进行混合蒸发沉积, 形成掺杂与非掺杂的波纹状GNR异质结 (如图11 (c) 所示). 图11 (b) 是在Au(111) 上p-N-GNR异质结的STM图像 (其中掺杂的纳米带称为N-GNR, 未掺杂的纳米带称为p-GNR), 从STM图像中很难发现掺杂与未掺杂的GNR的差别. 随着N的掺杂, 其纳米带的带隙会略微降低. 结合DFT理论计算与实验测得的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱图进一步描述掺杂与未掺杂纳米带的电子结构的变化情况. 图11 (d) 左右两侧分别是p-GNR和N-GNR的电子结构, 可以发现掺

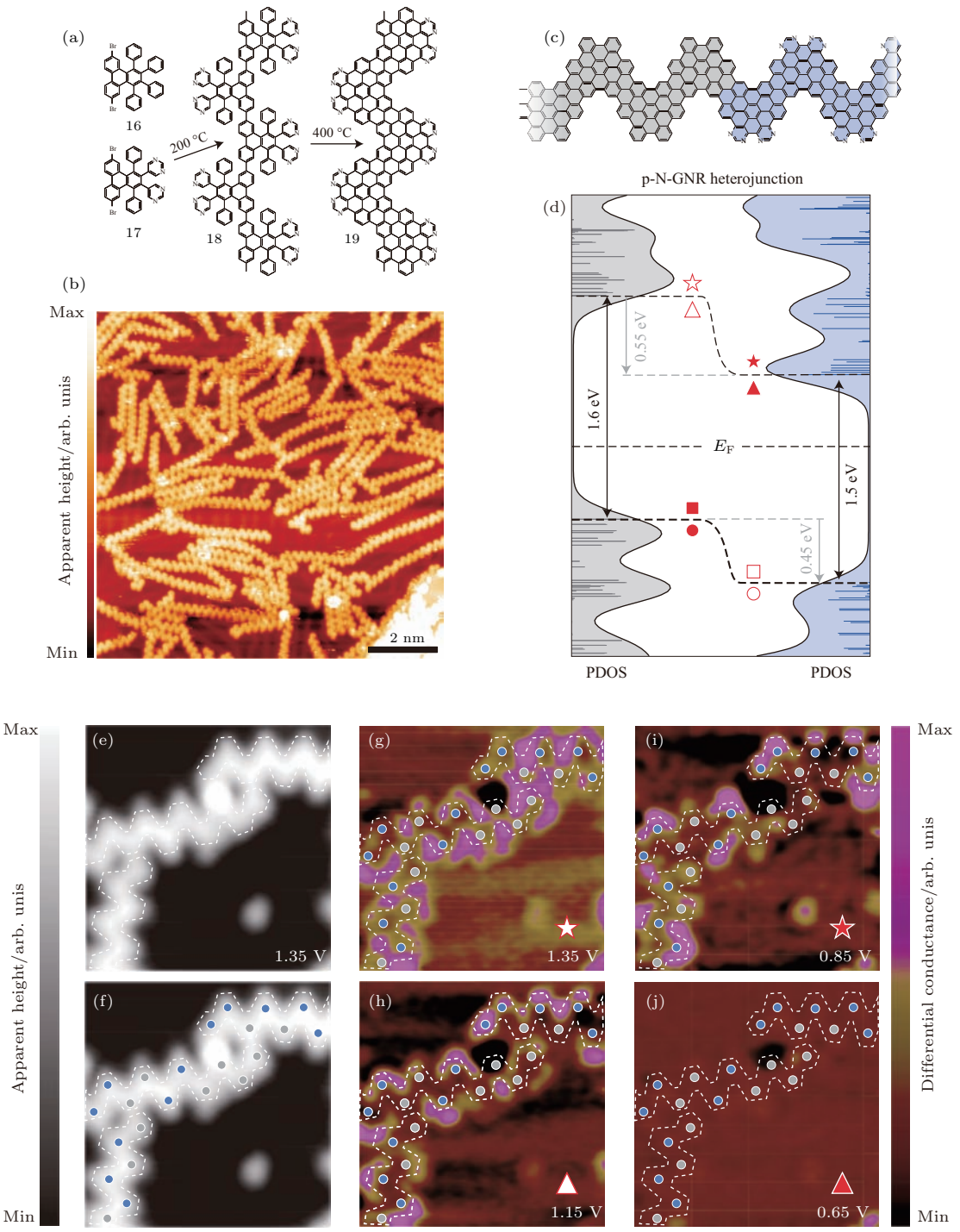


图11 N掺杂的波纹状纳米带异质结[51] (a) 波纹状异质结的合成示意图; (b) 波纹状异质结的STM图; (c), (d) 掺杂与未掺杂的部分以及相应的带隙计算结果; (e)—(j) p-N-GNR在不同电压下的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱图

Fig. 11. Heterojunction of N-doping GNR[51]: (a) Synthetic progress; (b) STM image of GNR heterojunction; (c), (d) calculated results; (e)–(j) differential conductance $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ maps of p-N-GNR heterostructures.

杂后的纳米带的带隙较未掺杂降低了0.1 eV. 此外, 掺杂的纳米带的价带顶下移了0.45 eV, 导带底下降了0.55 eV. 图11 (e)—(j)是不同电压(−1.8—+1.8 eV)下的dI/dV谱图. 根据不同电压下的出现和消失的情况, 得到价带顶(VBM)和导带底(CBM)的能量所对应的位置. 图11 (g)—(j)是p-和N-GNR在CBM附近处(图11 (d)中标出的红色三角形和五角星区域)的dI/dV谱图. 在1.35 eV时, p-和N-GNR区域都能观察到紫色的部分(dI/dV值大或者说具有高的LDOS). 当1.15 eV时在p-GNR区域紫色部分开始减少, 0.85 eV时N-GNR区域的紫色部分开始变化并且在0.65 eV时紫色部分都消失了(认为在此能量下为p-和N-GNR的禁带区域). 作者因此总结p-和N-GNR的CBM的能量位置分别在1.25 eV和0.75 eV附近(相差了0.5 eV). 这一结果也对应了理论计算值. 同理, VBM的位置分别为−0.75 eV和−1.25 eV (图未给出). 由于边界上的未成对的N原子并没有与GNR的π系统结合, 因而对带隙大小的影响比较微弱, 但却改变了其电子结构, 使价带与导带的位置有较大的移动.

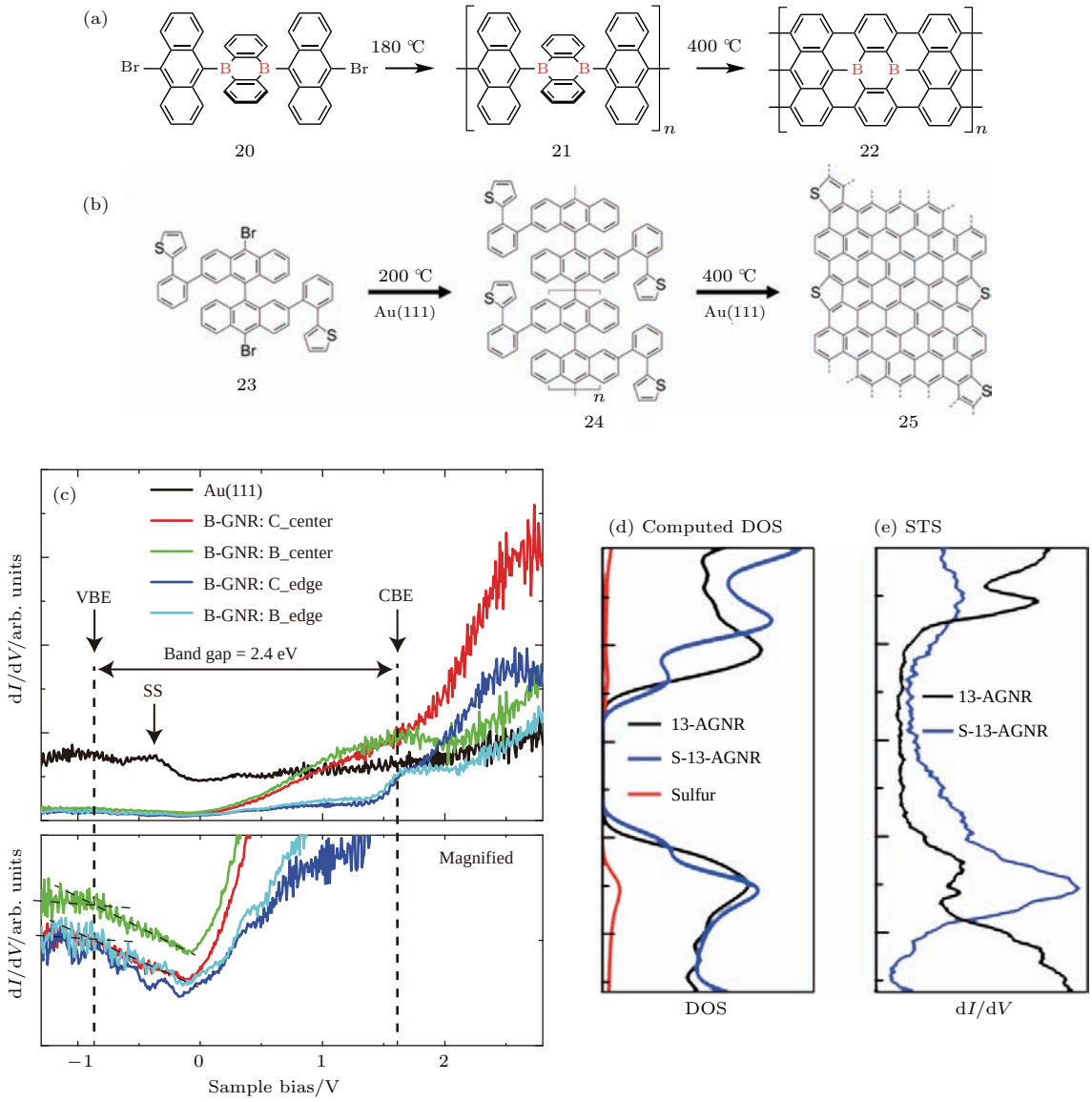


图12 B, S掺杂的GNR[70,71] (a) B掺杂的GNR合成示意图; (b) S掺杂的GNR的示意图; (c) STS测得B掺杂的GNR的dI/dV谱; (d)计算得到的S掺杂的DOS图; (e) STS测得S掺杂的GNR的dI/dV谱

Fig. 12. GNR of S-and B-doping, respectively[70,71]: (a) Synthetic progress of B-doping; (b) synthetic progress of S-doping; (c) dI/dV maps of B-doped GNR; (d), (e) computed DOS and dI/dV maps of S-doped GNR.

之前有理论研究表明, B的掺杂位置会强烈影响GNR电子结构, B原子在GNR内部位置掺杂的影响最小而在边界掺杂的影响最大[69]. Kawai等[70]研究了B在GNR内部掺杂的影响. 如图12 (a)所示, B原子掺杂的前驱体分子20经过脱溴、C—C结合、脱氢环化最终形成B掺杂的$N = 7$的AGNR (结构22). 为探究中心B原子对于GNR电子结构的影响, 分别测量了四个不同位置的$\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$谱, 如图12 (c)所示. 结果显示其VBM和CBM分别位于−0.8 eV和1.6 eV, 也就是说带隙为2.4 eV, 与前面介绍的$N = 7$的非掺杂的AGNR的实验结果(2.3 eV)[56]非常接近, 其中CBM的值一样, 只是掺杂GNR的VBM下移了0.1 eV, 这是因为B原子周期性掺杂在纳米带的正中位置, 没有明显的不对称的电子空穴对存在, 使得整体GNR电子结构依然保持完整, 变化较小.

S原子与C原子的电子分布比较相似, 使得S原子掺杂对原来的电子态分布影响较弱, 则GNR的电学特性变化也不明显. Nguyen等[71]对S掺杂的GNR进行了研究. 如图12 (b)所示, 前驱体分子23通过金属表面可控有机分子自组装方法获得边界掺S的GNRs. 图12 (d)是计算获得的S掺杂GNR和未掺杂的GNR以及S的DOS图, 结果表明S掺杂对GNR带隙的影响非常小, 通过STS实验测得的$\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$谱也验证了计算结果, 如图12 (e)所示. 从上面介绍的三种原子的掺杂结果显示, 掺杂对GNR的带隙改变总体并不大, 但是可能使整个能带结构发生改变, 对于GNR的能带调节仍然具有指导意义.

一般来说, 运用这种方法制备掺杂的GNR都是先用掺杂原子去取代前驱体中的C原子. 然后通过前驱体分子的自组装最终形成掺杂的GNR. 最近有研究表明, 通过边缘被有机官能团修饰的前驱体进行自组装也能得到最终的掺杂的GNR[72]. 关于对ZGNR的掺杂, 之前有理论研究表明, 在不考自旋极化的条件下, ZGNR表现出金属特性[73], Lin等[74]利用第一性原理计算发现, N掺杂将使得ZGNR的能带结构中出现能隙, 从而使其从金属向半导体转变. 然而目前从实验上精确地研究掺杂对ZGNR电学性能的影响尚未见报道. 总体上, 掺杂调节GNR的能带结构随着掺杂原子的种类、含量以及位置的变化而变化, 也是一种调节能带结构的有效方法. 与此同时, 对于ZGNR的研究需要更多的实验结果去完善.

4 基于GNR的应用

GNR的电子结构可以通过改变GNR的宽度、边界形貌、掺杂等进行细致的调控, 同时由于GNR结构达到了原子级精确, 性能稳定, 因此外部环境的微小改变也会影响其电子结构特性, 例如引入应力、缺陷、温差等, 都能引起GNR物性的变化. 因而基于可精确调控GNR的电学特性及其灵敏的感应能力, 使得其在电子器件等诸多领域有着光明的应用前景.

4.1 FET

石墨烯本身的优异性能已经令其在FET领域中表现出极大的应用前景, 而GNR在具有高载流子迁移率特性的同时, 还有可调控的带隙, 因此GNR在FET中的应用得到深入的研究和广泛的探讨. Li等[7]用超声化学法将石墨制成GNR, 接着选取宽度在10—55 nm的GNR制成通道长度在200 nm左右的FET. 随着GNR宽度的降低, 室温的开关比呈指数增加, 宽度为50 nm左右时开关比大约为1, 宽度为20 nm左右时开关比大约为5, 当宽度为10 nm左右时开关比大约为100; 而宽度小于10 nm时开关比可以超过10^5. Bai等[26]利用掩模刻蚀法制备出不同宽度的GNR, 并选取宽度为8 nm的GNR制成FET, 测得160的开关电流比明显低于Li等[7]获得的结果. Bennett等[75]用自下而上可控有机分子自组装制备出$N = 7$的AGNR, 随后将GNR转移到绝缘体基底上制成FET (图13 (a)), 分别研究其在常温常压和真空低温环境下的电学特性. 如图13 (b)所示, 红线为空气中的测量结果, 表现出P型传导的方式. 在真空下退火后, 则又表现出N型的传导方式. 实验表明这种结构原子级精确的GNR的电学特性对环境很敏感. Llinas等[76]利用同样方法, 分别研究了$N = 9$和$N = 13$的AGNR制成的FET (图13 (c), (d)). $N = 9$和$N = 13$的AGNR的带隙值分别为2.10 eV和2.80 eV[57,58], 开关比都大于10^3, 但并没有给出环境因素的影响. 对于这些实验现象的差异, 仍然需要大量实验与理论工作去解释. 最近, 有理论计算表明, 基于波纹状的GNR的FET会表现出负阻效应和较大的开关比

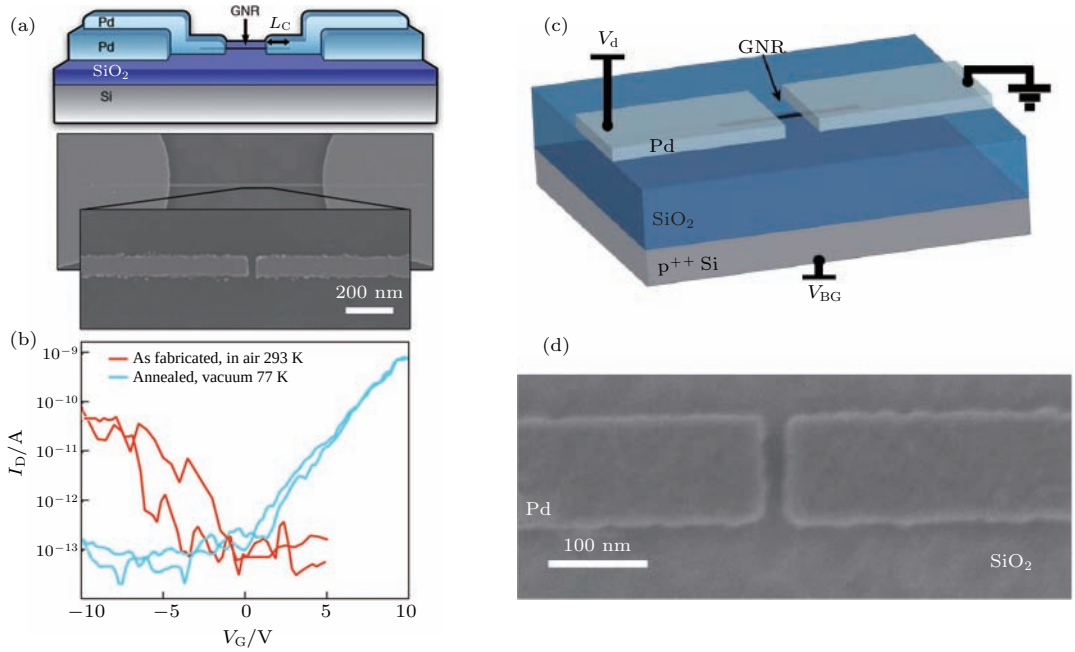


图 13 自下而上合成的 GNR 制成的 FET [75,76] (a), (b) $N = 7$ 的 FET 及其室温 (红线) 和真空 (绿线) 下的 I-V 图; (c) $N = 9$ 和 $N = 13$ 的 FET; (d) 构造电极的扫描电子显微镜图

Fig. 13. FET fabricated by bottom-up synthesized GNR [75,76]: (a), (b) FET of $N = 7$ GNR and I-V image of RT and vacuum; (c) FET of $N = 9$ and $N = 13$ GNR; (d) scanning electron micrograph of the fabricated Pd source-drain electrodes.

(室温开关比可达到 4800) [77]. 然而就目前情况来看, 对更多基于不同宽度以及形貌的 GNR 的 FET 器件仍需进行被系统的研究与探讨, 以期应用到未来集成电路当中.

4.2 传感器

由于石墨烯表面吸附气体分子时会改变石墨烯本身的电荷密度, 从而显著改变其电导率. 也即, 石墨烯的电学性能受吸附物质的影响非常显著, 因此, 石墨烯可用于化学、生物探测传感器. 同样, 由于 GNR 的结构明确, 其电子结构特性非常稳定, 当有气体分子吸附, 电子结构特性将会改变, 而分子脱附后, 性能又能回复, 重复性非常好. Huang 等 [52] 通过使用第一性原理的方法计算了 CO, NO, NO_2, O_2, N_2, CO_2 以及 NH_3 气体分子在 GNR 上吸附的情形. 结果发现, AGNR 的电子传输特性对于 NH_3 的吸附很敏感, 会展现出 n 型半导体的行为, 而对其他气体分子的反应则较弱, 因而 AGNR 可以作为检测 NH_3 的传感器. ZGNR 除了拥有优异的导电性能和带隙外, 边缘局域态的存在也使其受到了很多关注. Berahman 和 Sheikhi [78] 通过理论与实验研究了 Cu 修饰的 ZGNR 作为 H_2S 的传感器. H_2S 分子会转移部分电荷到 Cu 上导致透射谱的变化. 这种变化主要是 H_2S 降低了系统在低偏压下的电阻, 在 V-I 曲线上会产生较为明显的波动, 因而利用 Cu 修饰的 ZGNR 可以探测到 H_2S 气体分子.

基于 GNR 的传感器在生物领域也有着较为广泛的研究. Traversi 等 [9] 利用单层 GNR 的厚度 (0.335 nm) 与 DNA 链中碱基之间的距离相当的特点, 构造 DNA 传感器, 如图 14 所示. 在 GNR 晶体管中造出纳米孔, 当 DNA 分子穿过晶体管的控洞时, 晶体管可以测量出离子电流与局域电压的变化, 从而反映出 DNA 中的部分信息.

如前所述, 外加应力可以打开石墨烯的带隙. 而对于 GNR 而言, 其带隙对于轴向应力和剪切应力都较为敏感, 因为通过外加应力可以调控其带隙. Lu 和 Guo [79] 用紧束缚哈密顿理论研究了轴向以及剪切应力分别对 AGNR 和 ZGNR 的带隙的影响. 结果发现, 对于 AGNR 而言, 轴向应力与其带隙线性正相关, 而剪切应力对于 AGNR 的带隙的打开作用不大, 有时甚至更倾向于降低其带隙; 对于 ZGNR 而言, 应力改变了纳米带边界位置的自旋极化, 进一步影响了其带隙. 其中, 轴向拉应力增加了纳米带的带隙, 而轴向压应力以及剪切应力则

降低了纳米带的带隙. ZGNR和AGNR的带隙对于应力的种类、方向以及大小表现有所差异, 因而, 可以利用AGNR或者ZGNR来作为应力的传感器.

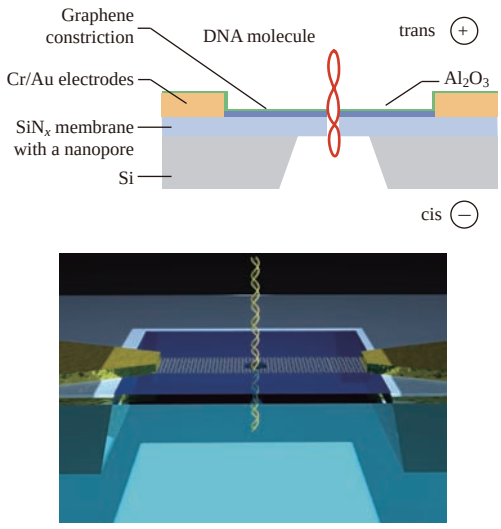


图 14 DNA 检测构造示意图 [9]

Fig. 14. The schematic of DNA detecting device [9].

4.3 自旋量子器件

要想将GNR应用在自旋电子器件领域, 其必须具有较高的自旋极化率. 而对于ZGNR, 由于其锯齿形边界展现出自旋极化态使得其在自旋电子器件中具有很大的应用前景. Huang等[80]利用第一性原理计算研究了缺陷和杂质对ZGNR自旋极化的影响, 结果表明随着杂质和缺陷含量的增加, ZGNR的自旋态的稳定性和磁矩也会随之持续降低, 原因可能是杂质和缺陷降低了费米能级附近的电子态密度. 当边界的缺陷或者杂质的含量在0.10 $Å^{-1}$的临界值附近时, ZGNR会转变成非磁性. 因此, 在用ZGNR做自旋电子器件时, 要尽量保持其边界结构的完整性. Guo等[81]研究了ZGNR自旋极化的电子传输, 如图15所示, 采用一种行之有效的自洽的方法(在横向电场中ZGNR的自旋极化)分析其电子传输. 图15 (a)所示为一对门电极的情况, 发现可以通过费米能级附近向上或者向下的自旋电子态来调节自旋电流. 图15 (b)是两对门电极的情形, 可以作为自旋FET. 通过纳米带一端的自旋过滤, 源极的导电修饰来反映纳米带的另一端的自旋修饰. 借助这种方法, 可以通过门电场而不需要磁场来控制总的自旋极化电流.

自旋阀便是自旋电子器件中的典型. 基于石墨烯的自旋阀器件主要有两种结构: 局域结构和非局域结构. 局域结构是一种两端器件, 包含两个磁性电极, 自旋极化电流从一端的铁磁性材料中注入到GNR中, 然后在另一个电极探测. 在这种结构中, 自旋流和电荷流相互混合. 此时, 借助两个电极在平行态和反平行态之间的电阻差异的变化探测自旋信号; 非局域结构是在一个回路中注入电流, 在另一个回路中检测电压. 非局域的自旋阀器件可以将自旋流和电荷流分开, 从而可以检测纯的自旋极化流. 如果GNR的边缘比较粗糙, 自旋的传输将受到边缘的散射, 从而大大降低阀器件的磁电阻. 而借助自下而上可控有机分子自组装方法制备的结构原子级精确的ZGNR可以有效地解决这个问题. 由于自旋电子器件构造较为困难, 仍需进一步深入研究.

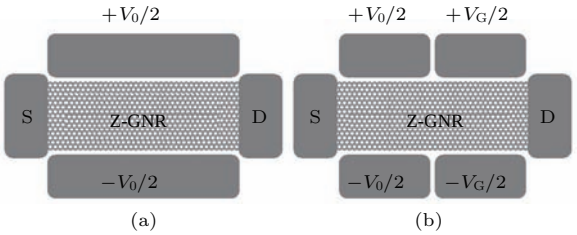


图 15 研究基于ZGNR的自旋极化传输的设备原理图[81] (a) 一对侧向电极; (b) 两对侧向电极

Fig. 15. Schematic diagramsof investigating the transmission of spin-polarization based on ZGNR [81]: (a) A pair of gate electrodes; (b) two pairs of electrodes.

5 总 结

制备GNR是获得石墨烯带隙最有效的方法之一. 制备GNR的方法主要有裁剪石墨烯、刻蚀或打开CNT, CVD沉积以及自下而上可控有机分子自组装等. 制备不同宽度的纳米带、掺杂、改变GNR边界形貌等方式都可以对GNR的电子结构特性产生影响, 从而调控GNR的电学性能, 获得适用于FET、传感器、自旋极化等电子器件中应用的基础材料. 其中, 自下而上可控有机分子自组装法可制备出结构原子级精确的GNR, 同时通过前驱体分子的设计, 可精确调控GNR的宽度、边界形貌、掺杂的位置和含量等, 最终实现精确调控GNR特性的目的, 为将GNR应用到多种电子器件上开阔了思路和方法. 因此, 该领域值得进一步深入研究和探索.

参考文献

[1] Novoselov K S, Gei A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666

[2] 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

[3] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi T Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706

[4] Balandin A A, Ghost S, Bao W Z, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902

[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] Young R J, Kinloch I A, Gong L, Novoselov K S 2012 *Compos. Sci. Technol.* **72** 1459

[7] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229

[8] Joshi R K, Gomez H, Alvi F, Kumar A 2010 *J. Phys. Chem.* **114** 6610

[9] Traversi F, Raillon C, Benameur S M, Liu K, Khlybov S, Tosun M, Krasnozhon D, Kis A, Radenovic A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 939

[10] Choi W, Lahiri I, Seelaboyina R, Kang Y S 2010 *Crit. Rev. Solid State* **35** 52

[11] Xu Y, Shi G 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3311

[12] Zhu H W, Xu Z P, Xie D 2011 *Graphene-Structure, Preparation Methods and Properties Characterization* (Beijing: Tsinghua University Press) pp120–121 (in Chinese) [朱宏伟, 徐志平, 谢丹 2011 石墨烯: 结构、制备方法与性能表征 (北京: 清华大学出版社) 第 120—121 页]

[13] Castro N A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109

[14] Ugeda M M, Brihuega I, Guinea F, Gómez-Rodríguez J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 096804

[15] Lahiri J, Lin Y, Bozkurt P, Oleynik I I, Batzill M 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 326

[16] Rutter G M, Crain J N, Guisinger N P, Li T, First P N, Stroscio J A 2007 *Science* **317** 219

[17] Pedersen T G, Flindt C, Pedersen J, Mortensen N A, Jauho A P, Pedersen K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136804

[18] Yazyev O V, Louie S G 2010 *Nat. Mater.* **9** 806

[19] Xu Y, Bai H, Lu G, Li C, Shi G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5856

[20] Gui G, Li J, Zhong J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075435

[21] Mathkar A, Tozier D, Cox P, Ong P, Galande C, Balakrishnan K, Reddy Arava L M, Ajayan P M 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 986

[22] Dos Santos J M B L, Peres N M R, Neto A H C 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256802

[23] Wu Z S, Ren W, Gao L, Liu B, Zhao J, Cheng H M 2010 *Nano Res.* **3** 16

[24] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K, Tour J M 2009 *Nature* **458** 872

[25] Pan M, Girao E C, Jia X, Bhaviripudi S, Li Q, Kong J, Meunier V, Dresselhaus M S 2012 *Nano Lett.* **12** 1928

[26] Bai J, Duan X, Huang Y 2009 *Nano Lett.* **9** 2083

[27] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R 2010 *Nature* **466** 470

[28] Radocea A, Sun T, Vo T H, Sinitskii A, Aluru N R, Lyding J W 2017 *Nano Lett.* **17** 170

[29] Tapasztó L, Dobrik G, Lambin P, Biró L P 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 397

[30] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H 2009 *Nature* **458** 877

[31] Cano-Márquez A G, Rodríguez-Macías F J, Campos-Delgado J, Espinosa-González C G, Tristán-López F, Ramírez-González D, Cullen D A, Smith D J, Terrones M, Vega-Cantú Y I 2009 *Nano Lett.* **9** 1527

[32] Kosynkin D V, Lu W, Sinitskii A, Pera G, Sun Z, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 968

[33] Elías A L, Botello-Méndez A R, Meneses-Rodríguez D, González V J, Ramírez-González D, Ci L, Muñoz-Sandoval E, Ajayan P M, Terrones H, Terrones M 2010 *Nano Lett.* **10** 366

[34] Parashar U K, Bhandari S, Srivastava R K, Jariwala D, Srivastava A 2011 *Nanoscale* **3** 3876

[35] Jiao L, Wang X, Diankov G, Wang H, Dai H 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 321

[36] Shinde D B, Debgupta J, Kushwaha A, Aslam M, Pillai V K 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 4168

[37] Kumar P, Panchakarla L S, Rao C N R 2011 *Nanoscale* **3** 2127

[38] Paiva M C, Xu W, Fernanda Proença M, Novais R M, Lægsgaard E, Besenbacher F 2010 *Nano Lett.* **10** 1764

[39] Ma L, Wang J, Ding F 2013 *Chem. Phys. Chem.* **14** 47

[40] Vitchev R, Malesevic A, Petrov R H, Kemps R, Mertens M, Vanhulsel A, Haesendonck C V 2010 *Nanotechnology* **21** 095602

[41] Marchini S, Günther S, Wintterlin J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 075429

[42] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 30

[43] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312

[44] Sakaguchi H, Kawagoe Y, Hirano Y, Iruka T, Yano M, Nakae T 2014 *Adv. Mater.* **26** 4134

[45] Tanaka K, Yamashita S, Yamabe H, Yamabe T 1987 *Synthetic Met.* **17** 143

[46] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803

[47] Chen Z, Zhang W, Palma C A, Rizzini A L, Liu B, Abbas A, Richter N, Martini L, Wang X Y, Cavani N, Lu H, Mishra N, Coletti C, Berger R, Klappenberger F, Kläui M, Candini A, Affronte M, Zhou C, Renzi V D, Pennino U, Barth J V, Räder H J, Narita A, Feng X, Müllen K 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 15488

[48] Chen Z, Wang H I, Teyssandier J, Mali K S, Dumslaff T, Ivanov I, Zhang W, Ruffieux P, Fasel R, Räder H J, Turchinovich D, Feyter S D, Feng X, Kläui M, Narita A, Bonn M, Müllen K 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 3635

[49] Ma C, Xiao Z, Zhang H, Liang L, Huang J, Lu W, Sumpter B G, Hong K, Bernholc J, Li A P 2017 *Nature Commun.* **8** 14815

[50] Vo T H, Perera U G, Shekhirev M, Mehdi P M, Kunkel D A, Lu H, Gruverman A, Sutter E, Cotlet M, Nykypanchuk D, Zahl P, Enders A, Sinitskii A, Sutter P 2015 *Nano Lett.* **15** 5770

[51] Cai J, Pignedoli C A, Talirz L, Ruffieux P, Söde H, Liang L, Meunier V, Berger R, Li R, Feng X, Müllen K, Fasel R 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 896

[52] Huang B, Li Z, Liu Z, Zhou G, Hao S, Wu J, Gu B L, Duan W 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 13442

[53] Zhang H, Lin H, Sun K, Chen L, Zagranyarski Y, Aghdassi N, Duhm S, Li Q, Zhong D, Li Y, Müllen K, Fuchs H, Chi L 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 4022

[54] Kimouche A, Ervasti M M, Drost R, Halonen S, Harju A, Joensuu P M, Sainio J, Liljeroth P 2015 *Nat. Commun.* **6** 10177

[55] Basagni A, Sedona F, Pignedoli C A, Cattelan M, Nicolas L, Casarin M, Sambi M 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 1802

[56] Ruffieux P, Cai J, Plumb N C, Patthey L, Prezzi D, Ferretti A, Molinari E, Feng X, Müllen K, Pignedoli C A, Fasel R 2012 *ACS Nano* **6** 6930

[57] Talirz L, Sode H, Dumslaff T, Wang S, Sanchez-Valencia J R, Liu J, Shinde P, Pignedoli C A, Liang L, Meunier V, Plumb N C, Shi M, Feng X, Narita A, Müllen K, Fasel R, Ruffieux P 2017 *ACS Nano* **11** 1380

[58] Chen Y C, de Oteyza D G, Pedramrazi Z, Chen C, Fischer F R, Crommie M F 2013 *ACS Nano* **7** 6123

[59] Abdurakhmanova N, Amsharov N, Stepanow S, Jansen M, Kern K, Amsharov K 2014 *Carbon* **77** 1187

[60] Huang H, Wei D, Sun J, Wong S L, Feng Y P, Neto A H C, Wee A T S 2012 *Sci. Rep.* **2** 983

[61] Dutta S, Wakabayashi K 2012 *Sci. Rep.* **2** 519

[62] Yang L, Cohen M L, Louie S G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 186401

[63] Yazyev O V 2013 *Chem. Res.* **46** 2319

[64] Ruffieux P, Wang S, Yang B, Sánchez-Sánchez C, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli C A, Passerone D, Dumslaff T, Feng X, Müllen K, Fasel R 2016 *Nature* **531** 489

[65] Wang X M, Liu H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047102 (in Chinese) [王雪梅, 刘红 2011 物理学报 **60** 047102]

[66] Sánchez-Sánchez C, Dienel T, Deniz O, Ruffieux P, Berger R, Feng X, Müllen K, Fasel R 2016 *ACS Nano* **10** 8006

[67] de Oteyza D G, García-Lekue A, Vilas-Varela M, Merino-Díez N, Carbonell-Sanromà E, Corso M, Vasseur G, Rogero C, Guitián E, Pascual J I, Ortega J E, Wakayama Y, Peña D 2016 *ACS Nano* **10** 9000

[68] Bronner C, Stremlau S, Gille M, Brauße F, Haase A, Hecht S, Tegeder P 2013 *Angew. Chem. Int. Edit.* **52** 4422

[69] Biel B, Blase X, Triozon F, Roche S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 096803

[70] Kawai S, Saito S, Osumi S, Yamaguchi S, Foster A S, Spijker P, Meyer E 2015 *Nat. Commun.* **6** 8089

[71] Nguyen G D, Toma F M, Cao T, Pedramrazi Z, Chen C, Rizzo D J, Joshi T, Bronner C, Chen Y C, Favaro M, Louie S G, Fischer F R, Crommie M F 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 2684

[72] Carbonell-Sanromà E, Hieulle J, Vilas-Varela M, Brandimarte P, Iraola M, Barragán A, Li J, Abadia M, Corso M, Sánchez-Portal D, Peña D, Ignacio Pascual J 2017 *ACS Nano* **11** 7355

[73] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347

[74] Lin Q, Chen Y H, Wu J B, Kong Z M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097103 (in Chinese) [林琦, 陈余行, 吴建宝, 孔宗敏 2011 物理学报 **60** 097103]

[75] Bennett P B, Pedramrazi Z, Madani A, Chen Y C, de Oteyza D G, Chen C, Fischer F R, Crommie M F, Bokor J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 253114

[76] Llinas J P, Fairbrother A, Barin G, Shi W, Lee K, Wu S, Choi B Y, Braganza R, Lear J, Kau N, Choi W, Chen C, Pedramrazi Z, Dumslaff T, Narita A, Feng X, Müllen K, Fischer F, Zettl A, Ruffieux P, Yablonovitch E, Crommie M, Fasel R, Bokor J 2017 *Nat. Commun.* **8** 633

[77] Smith S, Llinás J P, Bokor J, Salahuddin S 2017 arXiv: 1703.05875 [cond-mat.mes-hall]

[78] Berahman M, Sheikhi M H 2015 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **219** 338

[79] Lu Y, Guo J 2010 *Nano Res.* **3** 189

[80] Huang B, Liu F, Wu J, Gu B L, Duan W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 153411

[81] Guo J, Gunlycke D, White C T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 163109

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

Fabrication and electrical engineering of graphene nanoribbons*

Zhang Hui[1)#] Cai Xiao-Ming[2)#] Hao Zhen-Liang[1)] Ruan Zi-Lin[1)] Lu Jian-Chen[1)]
Cai Jin-Ming[1)†]

1) (*School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China*)

2) (*School of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China*)

(Received 29 August 2017; revised manuscript received 25 September 2017)

Abstract

Graphene, as a typical representative of advanced materials, exhibits excellent electronical properties due to its unique and unusual crystal structure. The valence band and conduction band of pristine graphene meet at the corners of the Brillouin zone, leading to a half-metal material with zero bandgap. However, although the extraordinary electronical properties make graphene possess excellent electrical conductivity, it also restricts its applications in electronic devices, which usually needs an appropriate bandgap. Therefore, opening and tuning the bandgap of graphene has aroused great scientific interest. To date, many efforts have been made to open the bandgap of graphene, including defects, strain, doping, surface adsorptions, structure tunning, etc. Among these methods, graphene nanoribbon, the quasi-one-dimensional strips of graphene with finite width (< 10 nm) and high aspect ratios, possesses a band gap opening at the Dirac point due to the quantum confinement effects. Thus, graphene nanoribbon has been considered as one of the most promising candidates for the future electronic devices due to its unique electronic and magnetic properties. Specifically, the band gap of graphene nanoribbons is strongly dependent on the lateral size and the edge geometry, which has attracted tremendous attention. Furthermore, it has been reported that armchair graphene nanoribbons possess gaps inversely proportional to their width, and numerous efforts have been devoted to fabricating the graphene nanoribbons with different widths by top-down or bottom-up approaches. Moreover, based on the on-surface reaction, the bottom-up approach shows the capability of controlling the width and edge structures, and it is almost contamination-free processing, which is suitable to performing further characterizations. Ultra-high-vacuum scanning tunneling microscope is a valid tool to fabricate and characterize the graphene nanorribons, and it can also obtain the band structure information when combined with the scanning tunneling spectroscopy. Taking the advantage of the bottom-up synthetic technique, the nearly perfect graphene nanoribbons can be fabricated based on the organic molecule reaction on surface, which is a promising strategy to study the original electronic properties. To precisely tuning the band engineering of graphene nanoribbons, the researchers have adopted various effective methods, such as changing the widths and topological morphologies of graphene nanoribbons, doping the graphene nanoribbons with heteroatoms, fabricating the heterojunctions under a controlable condition. The precise control of graphene synthesis is therefore crucial for probing their fundamental physical properties. Here we highlight the methods of fabricating the graphene nanoribbons and the precise tuning of graphene bandgap structure in order to provide a feasible way to put them into application.

Keywords: graphene, nanoribbon, band engineering

PACS: 81.05.ue **DOI:** 10.7498/aps.66.218103

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674136) and the Preparatory Talent Project for the Academic Leaders of Yunnan Province, China (Contract No. 2017HB010).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: j.cai@kmust.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

石墨烯-硅基混合光子集成电路

肖廷辉 于洋 李志远

Graphene-silicon hybrid photonic integrated circuits

Xiao Ting-Hui Yu Yang Li Zhi-Yuan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 217802 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.217802
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217802
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

基于石墨烯涂覆空心光纤电光调制特性的研究
Study on the electro-optic modulation properties of graphene-coated hollow optical fiber
物理学报.2016, 65(4): 047801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047801

全新的电导率特征矩阵方法及其在石墨烯THz频率光学特性上的应用
A new characteristics matrix method based on conductivity and its application in the optical properties of graphene in THz frequency range
物理学报.2015, 64(5): 057801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057801

双层石墨烯位于1800--2150 cm^{-1}频率范围内的和频拉曼模
The second-order combination Raman modes of bilayer graphene in the range of 1800-2150 cm^{-1}
物理学报.2014, 63(14): 147802 http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147802

掺杂石墨烯系统电场调控的非线性太赫兹光学特性研究
Electrically-controlled nonlinear terahertz optical properties of graphene
物理学报.2013, 62(23): 237804 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.237804

基于倏逝场耦合的石墨烯波导光传输相位特性仿真与实验研究
Simulation and experimental research of phase transmission features based on evanescent field coupled graphene waveguide
物理学报.2013, 62(23): 237805 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.237805

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

石墨烯-硅基混合光子集成电路*

肖廷辉[1)#] 于洋[1)2)#] 李志远[3)1)†]

1) (中国科学院物理研究所光物理实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (华南理工大学物理与光电学院, 广州 510640)

(2017 年 6 月 27 日收到; 2017 年 7 月 31 日收到修改稿)

近年来硅基光子学已经慢慢走向成熟, 它被认为是未来取代电子集成电路, 实现下一代更高性能的光子集成电路的关键技术. 这得益于硅基光子器件与现代的互补金属氧化物半导体工艺相兼容, 能够实现廉价的大规模集成. 然而, 由于受硅材料本身的光电特性所限, 在硅基平台上实现高性能的有源器件仍然存在着巨大挑战. 石墨烯-硅基混合光子集成电路的发展为解决这一问题提供了可行的方案. 这得益于石墨烯作为一种兼具高载流子迁移率、高电光系数和宽带吸收等优点的二维光电材料, 能够方便地与现有硅基器件相集成, 并充分发挥自身的光电性能优势. 本文结合我们课题组在该领域研究的一些最新成果, 介绍了国际上在石墨烯-硅基混合光子集成电路上的一些重要研究进展, 涵盖了光源、光波导、光调制器和光探测器四个重要组成部分.

关键词: 硅基光子学, 石墨烯光子学, 集成光子学

PACS: 78.67.Wj, 85.30.–z, 42.82.–m **DOI:** 10.7498/aps.66.217802

1 引 言

自 2004 年首次在实验中通过机械剥离的方法制备成功后, 石墨烯作为一种兼具高载流子迁移率、高机械强度以及高热导率等优越性质的二维材料, 一直受到科学界和工业界的广泛关注[1−3]. 基于石墨烯的研究与应用涵盖了物理、化学、生物医学、材料科学和工程技术等方方面面. 其中, 作为一种优秀的光电材料, 石墨烯被认为将极大地促进光电子技术的发展. 与传统的半导体光电材料相比, 石墨烯具有很多优点[4]. 首先, 石墨烯具有更高的载流子迁移率, 其高达 10^6 $\mathrm{cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$ 的载流子迁移率在高速高频光电器件方面具有重要应用潜力. 其次, 石墨烯在可见和红外波段具有恒定的 2.3% 的宽带吸收, 可用于实现宽带光电器件. 另外, 单原子层的石墨烯还具有更加敏感的光电响应, 人们可通过化学掺杂、外加栅压和光抽运的方法改变石墨烯费米能级, 从而控制石墨烯内的载流子浓度和光学跃迁[5]. 石墨烯在光电方面的这些优点, 为实现高性能光电器件提供了新的可能.

与此同时, 硅基光子学在近年来已慢慢走向成熟, 它被认为是未来取代电子集成电路、实现下一代光子集成电路的关键技术[6,7]. 这得益于其与现代的互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺相兼容, 能够实现廉价的大规模集成, 并为未来高速宽带通信系统和数据互连提供了可实用的方案. 随着硅基光子学在近年来的不断发展, 宽带低损耗的波导和一些无源器件[8−10], 如分束器、耦合器等已经日渐成熟, 并已开始走向商用. 但对于实现光子集成电路中一些不可或缺的有源器件, 如片上光源、调制器、探测器等, 仍然存在着许多问题和挑战. 这

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB632704) 和国家自然科学基金 (批准号: 11434017) 资助的课题.

共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: phzyli@scut.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

主要源于硅是一种间接带隙半导体, 且其电光系数和非线性系数较小. 人们为解决这些问题, 将III-V族半导体或锗作为有源材料引入无源的硅器件中[11]. 然而这些材料高昂的价格以及与硅材料集成上的一些技术问题, 阻碍了它们的商业化与大规模集成.

石墨烯的出现为以上问题的解决、实现高性能的光电器件提供了新的可能[12]. 随着合成制备工艺的发展, 由单层碳原子组成的石墨烯与传统的III-V族半导体或锗相比, 具有明显的价格优势. 其次, 由于石墨烯本身所具有的二维材料特性, 能够方便地集成在现有的硅基器件上, 且与现有硅基工艺相兼容. 更为重要的是, 石墨烯本身所具有的优越的光电特性, 可以作为有源材料大大提升现有器件的性能. 因而, 近几年石墨烯与硅基相结合的混合光子集成器件得到了前所未有的发展, 这些器件所组成的石墨烯-硅基混合光子集成电路, 为突破现有硅基光子集成电路的瓶颈, 实现下一代高速高数据密度的光通信和信息互联注入了新的活力.

本文结合我们课题组最近的研究成果, 综述国际上在石墨烯-硅基混合光子集成电路上的一些重要的最新进展, 内容涵盖了光子集成电路中最重要的几个组成部分, 包括光源、波导、调制器和探测器.

2 石墨烯-硅基混合集成光源

片上集成光源是实现片上光通信、产生光通信载体的源头. 但由于硅是一种间接带隙半导体, 辐射跃迁概率极低, 无法像直接带隙半导体通过电注入的方式增加辐射跃迁产生光子, 形成所需的光源, 因而在硅材料中实现电抽运的集成光源一直是一个巨大的挑战. 通过引入III-V族半导体材料虽然能够从某种程度上解决这一问题, 但存在着价格昂贵和集成困难等问题. 石墨烯本身作为一种无带隙的材料, 载流子主要通过较快的电子-电子和电子-声子相互作用过程弛豫, 而非通过较慢的辐射跃迁过程, 因而, 石墨烯本身作为辐射跃迁的载体形成所需光源也并非易事. 近两年, 石墨烯-硅基混合集成光源开始崭露头角, 为实现廉价、可大规模生产且与CMOS工艺相兼容的片上集成光源开辟了新的道路. 这些混合集成光源主要通过石墨烯内热载流子的热辐射来实现[13−15], 并通过硅基结构对辐射波长进行有效调控.

2015年, 哥伦比亚大学的Kim等[16]通过外加电流偏置的方法, 实现了石墨烯内部电子和声子温度的去耦合, 并将石墨烯内部空间局域的热电子加热到2800 K, 从而产生了从可见到近红外波段的热辐射, 并利用硅基结构的干涉效应, 对辐射光谱进行了调节. 实验中所采用的的器件结构如图1 (a)所示, 当源极和漏极之间的电压加至2.90 V时, 可以观测到人眼可分辨的可见发光, 如图1 (b)所示. 此外, 他们充分利用了混合集成结构的特性, 通过改变悬空的石墨烯和硅衬底之间的距离, 实现了对辐射光谱的有效调节. 硅基结构对辐射光谱的调节原理示意图如图2 (a)所示. 石墨烯热载流子产生的热辐射会向自由空间和硅衬底两个不同方向发生辐射, 向硅衬底方向发生的热辐射会受到衬底的反射而与直接从石墨烯中产生的热辐射发生干涉, 图2 (a)中的红色区域所示的是由于干涉相长导致的辐射光强增强. 由于干涉效应, 不同沟道深度对于热辐射光谱具有调节作用, 其模拟结果如图2 (b)和图2 (c)所示. 可以看出, 对于同样的光谱范围, 随着沟道深度的增加, 两个相邻干涉增强的波长间距逐渐减小. 这一调制可类比法布里-珀罗腔的纵模间距随腔长的变化.

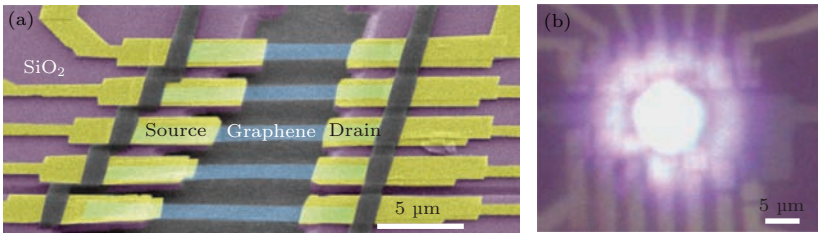


图1 (a) 石墨烯热辐射光源器件的赝色扫描电子显微镜图; (b) 石墨烯热辐射器件发光时的光学显微镜图[16]

Fig. 1. (a) Fake-color scanning electron microscopy image of a graphene-based thermal emitter; (b) optical microscopy image of light emission from a graphene-based thermal emitter[16].

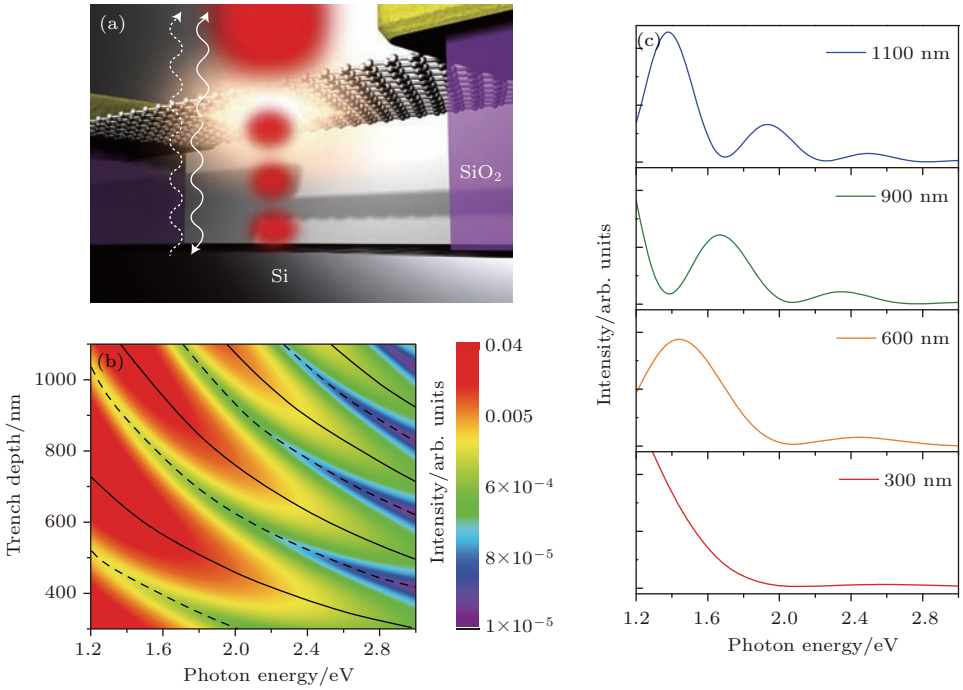


图 2 (a) 集成硅基结构对热辐射光源的光谱调节示意图; (b) 热辐射强度随沟道深度和光子能量的分布; (c) 不同沟道深度的热辐射光谱 [16]

Fig. 2. (a) Schematic of tuning the thermal emission spectrum by an integrated silicon structure; (b) thermal emission intensity as a function of the trench depth and photon energy; (c) thermal emission spectra of the thermal emitter with different trench depths [16].

2016 年, 麻省理工学院的 Englund 小组 [17] 利用石墨烯-硅基光子晶体微腔结构实现了电驱动的片上热辐射光源. 他们同样使用外加偏置电压的方法, 通过在石墨烯内部产生热载流子的方式来产生热辐射. 热辐射受到硅基光子晶体微腔的调制, 在腔的共振波长处产生了增强的窄带辐射峰, 且具有很强的偏振依赖性. 他们的工作实现了对片上热辐射光源的光谱和偏振控制. 通过在源漏电极间加入不同的偏置电压, 他们观测到了热辐射峰的移动. 这些辐射峰对应于光子晶体微腔不同模式的共振波长, 说明在不同偏压下, 器件的热辐射波长发生了移动. 此外, 他们还测量了不同偏振条件下的热辐射强度, 证明了受到硅基光子晶体微腔调制的热辐射具有偏振依赖性.

石墨烯-硅基混合集成光源虽然为实现廉价且可大规模生产的片上集成光源提供了新的思路, 但仍然存在许多问题和挑战. 利用热辐射的光源存在电光能量转换效率低、局域温度高而影响集成环境等问题; 与通信质量密切相关的光束质量和相干性等方面也需要进一步的研究和完善. 当然, 通过引入其他物理过程和机制而实现的光学辐射仍有待人们进一步的研究和探索, 比如利用石墨烯内的热电子产生表面等离激元的光源 [18], 由石墨烯的非线性效应产生高次谐波 [19,20], 以及利用石墨烯量子点的光致发光等 [21]. 值得注意的是, 相比于光产生光的非线性过程, 电产生光的过程更能够从根本上解决片上光源问题.

3 石墨烯-硅基混合集成光波导

光波导作为片上光通信各器件连接和信息互联的通道, 看似简单却起着举足轻重的作用. 随着近年来硅基光子学的发展与制备工艺的不断完善, 实现低损耗的硅基波导已并非难事. 而将石墨烯作为有源层与硅基波导相集成, 大大扩展了波导器件的功能. 一方面, 石墨烯作为有源层为波导的主动调制提供了可能. 另一方面, 硅基波导增加了光与石墨烯的相互作用长度, 从而增强了石墨烯的光吸收和非线性效应.

2011 年, 加州大学伯克利分校的 Zhang 研究组 [22] 首先提出了石墨烯-硅基混合集成光波导的结构. 该结构在宽带光调制器上的成功应用, 立即

引起了相关研究者的广泛关注. 2012年, 明尼苏达大学的Li研究组[23]首先对石墨烯-硅基混合集成波导的吸收损耗进行了细致的研究. 研究发现, 相比于垂直照射情况下的石墨烯仅有的2.3%的吸收, 当石墨烯集成在硅基波导表面形成混合波导结构时, 其吸收损耗可达为0.2 dB/μm, 即在50 μm的相互作用长度即可达到10 dB的吸收损耗, 相当于实现了90%的光吸收. 石墨烯吸收的增强大大增加了石墨烯的光电转换效率. 图3 (a)和图3 (b)所示分别为两种不同光与石墨烯相互作用的示意图. 图3 (c)所示为石墨烯-硅基混合波导的TE基横模的强度分布, 从图3 (c)可以看出, 石墨烯与硅基波导的模场主要是通过倏逝波进行相互作用. 2014年, 香港中文大学的Tsang课题组[24]对石墨烯-硅基混合集成波导中的自由载流子吸收的动力学过程进行了进一步的研究, 图4所示为抽运探测的实验结果, 研究表明, 载流子注入引起波导损耗增加的上升时间与自由载流子复合使波导损耗恢复的下降时间都是几个微秒, 与硅材料的载流子寿命在同一量级, 据此提出了石墨烯产生的载流子注入硅波导的效应.

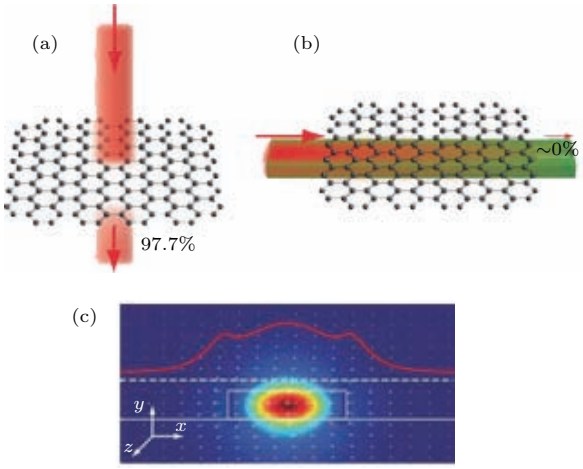


图3 (a) 垂直入射时石墨烯光吸收示意图; (b) 与波导集成时石墨烯光吸收示意图; (c) 石墨烯-硅基混合波导的TE基横模[23]

Fig. 3. (a) Schematic of graphene absorption for normal incident light; (b) schematic of waveguide-integrated graphene absorption; (c) fundamental TE mode of a graphene-silicon hybrid waveguide[23].

除了对混合波导中光吸收的研究外, 2015年, 国防科技大学的Liu等[25]对于石墨烯-硅基混合集成波导的非线性效应进行了研究. 研究表明, 当飞秒脉冲耦合入波导, 由于石墨烯极大的克尔非线性系数, 将产生由自相位调制导致的明显的频谱展宽, 如图5 (a)和图5 (b)所示. 同年, 浙江大学的Dai研究组[26]根据石墨烯表面等离激元对电磁场的极强的局域特性, 提出了硅上集成的石墨烯表面等离激元纳米波导. 最近, 东京大学的Goda研究组[27]提出了利用狭缝硅基波导结构激发石墨烯表面等离激元的设计, 并研究了产生的表面等离激元对波导传输的调制作用. 混合集成波导结构示意图如图6 (a)所示, 整个器件设计在绝缘体上硅的晶片上, 器件下方的绝缘层被氢氟酸去除, 使器件形成空气桥式的结构, 从而将器件的工作波长延伸至中红外波段. 石墨烯覆盖在狭缝宽度为80 nm的狭缝波导上, 其费米能级可以通过金属电极进行调节. 波导的两端分别与两个亚波长光栅耦合器相连, 通过它们, 入射光和出射光可以分别由两根光

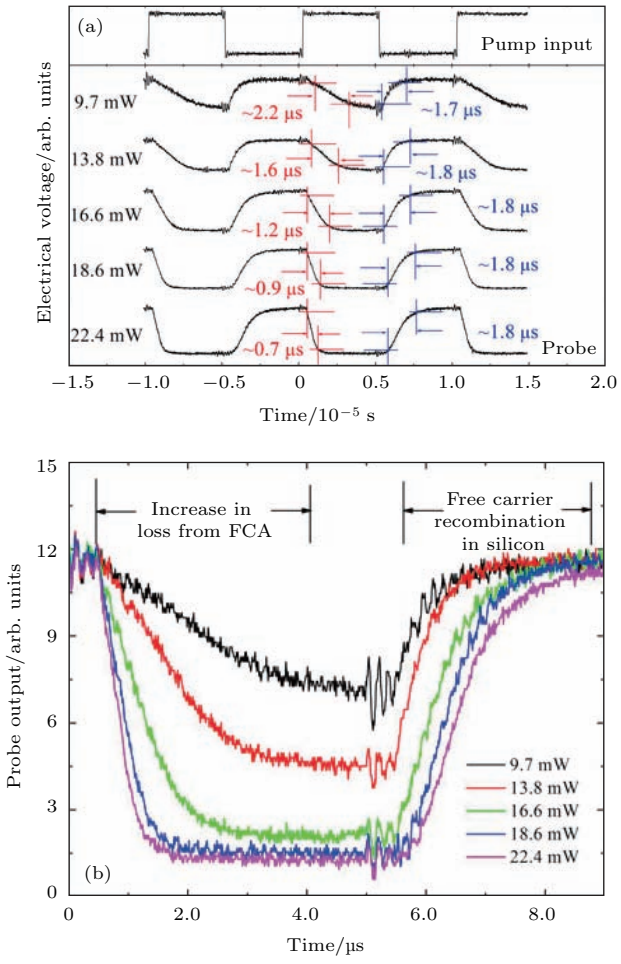


图4 (a) 石墨烯-硅基混合波导中, 不同功率的抽运光对探测光的调制; (b) 探测光信号的瞬态响应过程[24]

Fig. 4. (a) Modulation of probe light by pump light with different powers in a graphene-silicon hybrid waveguide; (b) temporal response process of the probe light[24].

纤耦合入和耦合出器件. 石墨烯的表面等离激元通过狭缝的散射被激发. 表面等离激元对波导的调制结果如图 6 (b) 所示, 由于所激发的表面等离激元波长与费米能级相关, 因而在不同费米能级下, 由狭缝两侧所激发的表面等离激元产生干涉相长或相消的结果. 这影响了波导模式的分布, 从而影响了石墨烯的吸收, 使得混合波导的传输损耗随费米能级呈现出了周期性的调制.

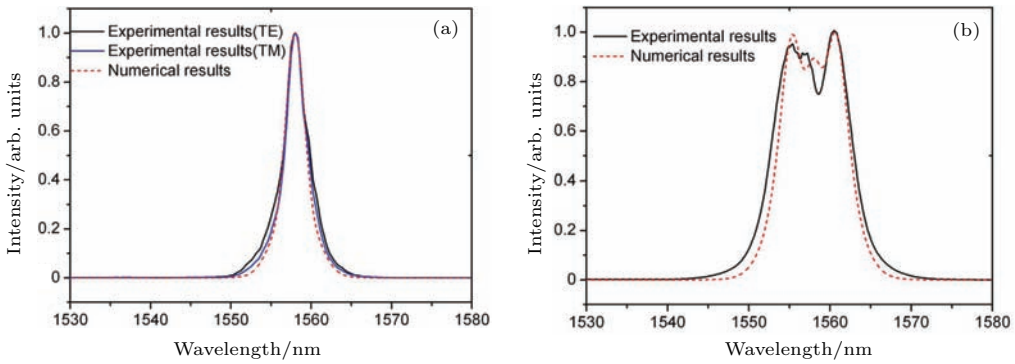


图 5 (a) 飞秒激光入射时, 硅基波导的透射谱; (b) 同样的飞秒激光入射时, 石墨烯-硅基混合波导透射谱由于自相位调制发生展宽 [25]

Fig. 5. (a) Transmission spectrum of a silicon waveguide with a femtosecond laser input; (b) broadening of the transmission spectrum of a graphene-silicon hybrid waveguide with a femtosecond laser input [25].

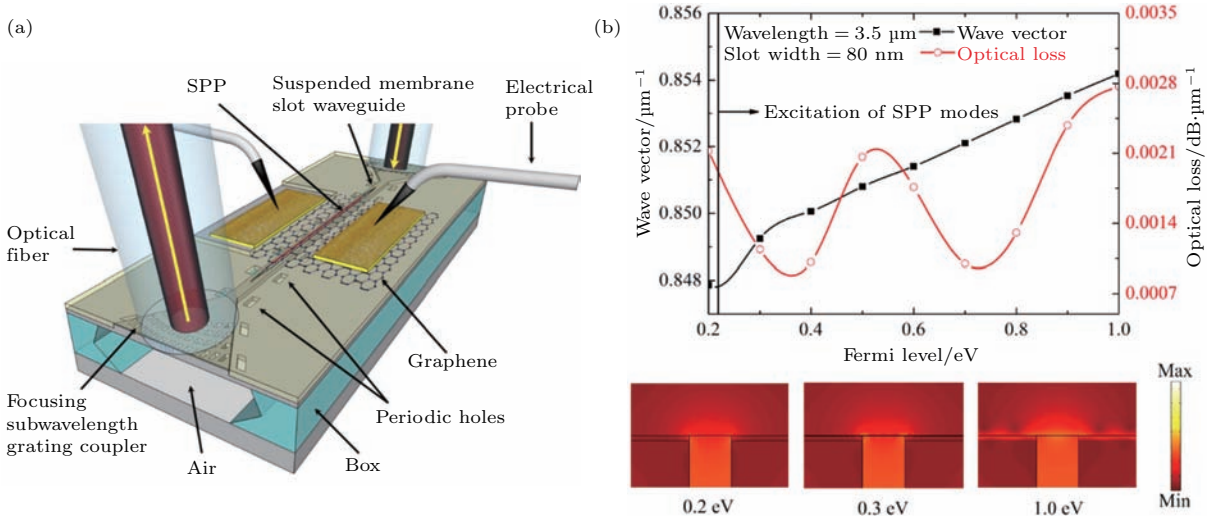


图 6 (a) 石墨烯-硅基混合狭缝波导示意图; (b) 不同费米能级所激发的石墨烯表面等离激元对波导模系数的调制 [27]

Fig. 6. (a) Schematic of a graphene-silicon hybrid slot waveguide; (b) modulation of the waveguide mode index by excited graphene surface plasmons at different Fermi levels [27].

石墨烯-硅基混合集成波导利用石墨烯作为有源层, 打破了原本硅基波导只能作为低损耗的被动器件实现器件间互连的单一功能, 实现了主动调制的波导传输模式, 并能够利用波导中光与石墨烯的长距离相互作用, 充分挖掘石墨烯的光电性质及其非线性效应. 对于石墨烯-硅基混合集成波导中的一些重要物理过程, 如光吸收 [28−30]、非线性效应 [31−33] 和表面等离激元 [34−36] 等的深入研究, 为实现石墨烯-硅基混合集成平台中的各种有源器件打下了坚实的基础. 虽然近年来关于石墨烯-硅基混合集成波导的研究已经较为全面, 但作为实现其他有源器件的基础, 实现更强的石墨烯与波导模相互作用仍然具有重要的应用前景, 基于石墨烯的优化波导结构的设计, 如狭缝波导、慢光光子晶体波导等 [37], 新的内部物理机制的引入和调控, 如表面等离激元的激发和石墨烯-硅波导异质结内的载流子控制等 [38], 都有助于未来实现高效、高可控性的石墨烯-硅基混合集成波导.

4 石墨烯-硅基混合集成光调制器

光调制器作为光通信系统中对光信号处理的最基本器件, 对通信质量、速度和带宽起着决定性的作用. 现阶段, 在硅基平台上实现高性能的调制器, 仍然存在着一些问题. 其中一个最主要的原因在于硅材料本身较小的电光系数. 石墨烯-硅基混合集成调制器的出现, 弥补了这一缺点, 并带来了许多新的优势. 首先, 石墨烯具有极大的电光系数, 这意味着在相同的调制电压下, 调制器的调制深度可以做得更大. 其次, 由于狄拉克费米子的高频电导是一个常数, 石墨烯具有可覆盖通信波段到中红外的宽带恒定的光吸收系数, 可用于实现宽带的调制器. 另外, 石墨烯极高的载流子迁移率, 可以大大提高调制器的调制速度. 石墨烯光生载流子的产生和弛豫时间在皮秒量级, 理论上调制器的调制频率可以做到几百 GHz, 比实验上所能实现的最快硅基调制器快 10 倍以上.

2011 年, 加州大学伯克利分校的 Zhang 课题组 [22] 在实验上实现了第一个石墨烯-硅基混合集成光调制器, 其结构如图 7 (a) 所示. 通过主动调节单层石墨烯的费米能级来调节石墨烯的吸收, 实现了 GHz 的调制速度, 以及 0.1 dB/μm 的强度调制深度. 由于该调制器的石墨烯-硅基波导混合集成结构, 充分利用了波导与石墨烯吸收的宽带特性, 该器件可工作在 1.35—1.6 μm 的宽带范围内. 图 7 (b) 所示为不同调制电压下调制器的调制深度测量结果, 不同的调制电压被分成了三个不同的调制电压区域, 分别对应了石墨烯费米能级和入射光子能量的三种不同关系. 在中间的调制电压区域, 石墨烯的费米能级靠近狄拉克点, 石墨烯内的电子可以通过带间跃迁的方式吸收光子, 吸收较强, 调制深度较大. 而在左侧的调制电压区域, 由于石墨烯费米能级低于光子能量的一半, 因而入射光的能量不足以激发电子实现带间跃迁, 因而吸收较弱, 调制深度也较弱. 对于右侧的调制电压区域, 由于费米能级过高, 与入射光子能量相对应的电子态都已经被电子占满, 带间跃迁被禁止, 因而吸收也较弱, 调制深度也较弱. 该调制器通过改变石墨烯的费米能级而控制电子在能带的填充情况, 实现了对石墨烯内的光学跃迁和吸收的调制, 进而实现对硅基波导内光强的调制.

然而基于波导结构的石墨烯-硅基混合集成光调制器的尺寸通常会比较大, 因为波导中的光需要经过足够长的传播距离才能达到所需的调制深度. 为解决这一问题, 2013 年, 加州大学伯克利分校的 Wang 课题组 [39] 将石墨烯集成在硅基光子晶体微腔上的结构来实现光调制. 该结构极大地增强了光与石墨烯的相互作用, 减小了光调制器的尺寸. 器件结构示意图和电镜图如图 8 所示. 为了能在较大地范围内调节石墨烯的费米能级, 该器件使用的是离子凝胶栅极来调制石墨烯的费米能级, 但由于离子在电场的作用下响应较慢, 调制器的调制速度受到了极大的限制. 2014 年, 莱斯大学的 Xu 课题组 [40] 提出了更高调制效率的石墨烯-硅基微环谐

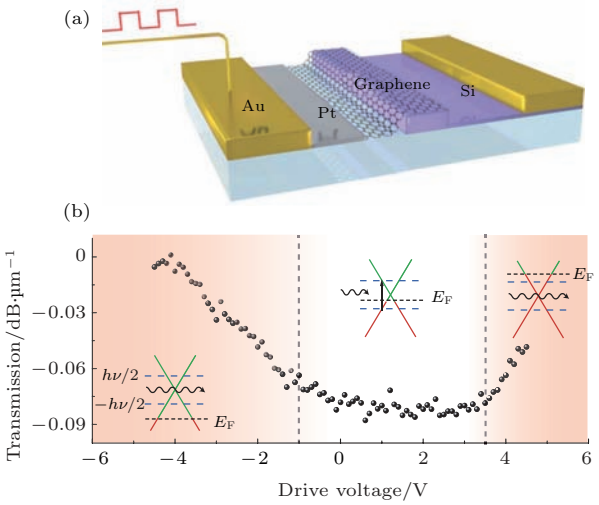


图 7 (a) 石墨烯-硅基混合宽带光调制器示意图; (b) 光调制器在不同调制电压下的调制深度 [22]

Fig. 7. (a) Schematic of a broadband graphene-silicon hybrid optical modulator; (b) modulation depth of the optical modulator at various drive voltages [22].

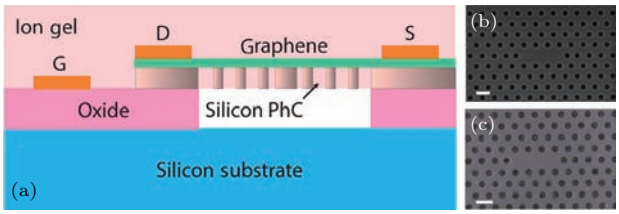


图 8 (a) 电调制石墨烯-硅基混合光子晶体微腔; (b) 硅基光子晶体微腔扫描电子显微镜图; (c) 石墨烯-硅基混合光子晶体微腔扫描电子显微镜图 [39]

Fig. 8. (a) Schematic of an electrically modulated graphene-silicon hybrid photonic crystal cavity; (b) scanning electron microscopy image of a silicon photonic crystal cavity; (c) scanning electron microscopy image of a graphene-silicon hybrid photonic crystal cavity [39].

振腔混合集成光调制器, 其结构示意图如图 9 (a) 所示. 由于微环谐振腔极高的 Q 值, 谐振腔内的光与石墨烯的相互作用被大大增强, 电调制导致的石墨烯吸收率的微小变化都会被放大, 因而, 该调制器具有极高的调制效率. 如图 9 (b) 所示, 他们在实验中实现了 40% 的调制深度. 2015 年, 丹麦技术大学的 Mortensen 研究组 [41] 对影响石墨烯-硅基微环谐振腔混合集成光调制器中调制深度的因素进行了更为细致的研究, 给出了石墨烯在微环腔上不同的包覆长度对调制深度的影响. 他们在实验中分别研究了四分之一、二分之一和四分之三微环包覆长度的调制器的调制深度. 石墨烯-硅基微环光调制器的调制深度由微环的临界耦合条件所决定, 而在他们所设计的微环调制器中, 四分之一石墨烯包覆长度的微环调制器与临界耦合条件更为接近, 因而在 −8.8 V 的较小电压偏置下即可实现 12.5 dB 的调制深度. 而较长包覆长度的调制器的调制深度较低, 二分之一石墨烯包覆长度的微环调制器在 −12.5 V 的较高调制电压偏置下只能实现 6.2 dB 的调制深度. 此外, 较长石墨烯包覆还会带来较大的吸收损耗, 使得微环腔的 Q 值降低, 调制器的带宽增大.

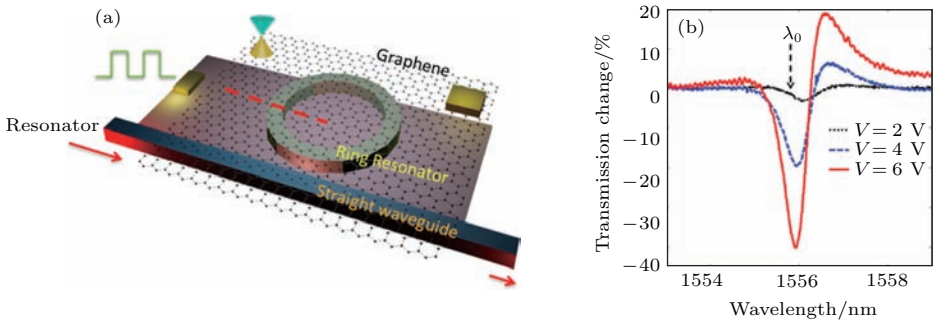


图 9 (a) 石墨烯-硅基混合微环谐振腔光调制器示意图; (b) 光调制器在不同调制电压下的调制深度 [40]

Fig. 9. (a) Schematic of a graphene-silicon hybrid microring-cavity optical modulator; (b) modulation depth of the optical modulator at various drive voltages [40].

以上的工作都是电调制光的石墨烯-硅基混合集成光调制器. 我们课题组在 2015 年在实验上实现了第一个石墨烯-硅基光子晶体微腔的全光调制 [42]. 与电调制的调制器相比, 全光调制的器件工艺更为简单, 制备成本更低. 而且由于器件不需要金属电极, 降低了器件的热损耗, 使得集成器件的局域温度环境更加稳定. 图 10 (a) 和图 10 (b) 为我们实验中所用的器件和全光调制测量系统示意图, 图 10 (c) 为器件的扫描电子显微镜图. 实验中使用了一束波长为 1064 nm 的抽运光来调制石墨烯的费米能级, 随着抽运光功率的逐渐增加, 自由载流子吸收产生的热光效应使得硅的折射率发生了改变, 因而微腔的共振波长发生了红移, 如图 10 (d) 所示. 此外, 微腔的 Q 值经历了先下降后上升的过程, 如图 10 (e) 所示, 这是由石墨烯的饱和吸收与硅的自由载流子吸收的竞争所导致的. 当抽运光功率较弱时, 随着光功率的增强, 由石墨烯产生的光吸收降低较慢, 而由自由载流子产生的光吸收上升较快, 因而器件的光吸收上升占据了主导作用, 微腔的 Q 值出现了降低. 而随着抽运光功率的持续增大, 石墨烯最终达到了饱和吸收态, 使得随功率增加导致的石墨烯光吸收降低快于自由载流子吸收产生的光吸收上升, 因而器件总的光吸收在较高的抽运光功率范围随抽运光强增大而降低, 导致 Q 值升高. 我们还通过对照实验证明, 在没有石墨烯的条件下, 无法实现对微腔共振波长和 Q 值同样强度的调制. 我们的全光石墨烯-硅基混合集成微腔最终实现了对微腔 Q 值 20% 深度的调制. 然而, 现阶段石墨烯-硅基混合集成全光调制的研究仍然处于初级阶段, 距离其实际应用仍有许多问题需要解决, 比如, 如何优化器件结构的设计和器件物理的使用, 充分发挥全光调制所带来的调制速度优势; 如何降低调制光束所需功率, 降低调制的能量消耗; 以及如何进一步提高全光调制的可靠性和稳定性等. 而这些问题的解决, 需要未来进一步深入器件结构对器件物理影响的研究, 寻求增强器件中抽运光与石墨烯相互作用的方法, 以及实现器件集成结构的稳定性优化等.

石墨烯-硅基混合集成光调制器与传统的硅基光调制器相比, 能够实现更快的调制速度、更宽的工作带宽和更强的调制深度. 这得益于石墨烯的引入所带来的高载流子迁移率, 宽带吸收和高电光系数. 石墨烯-硅基混合集成光调制器为实现片上廉价可大规模集成的高性能光调制器提供了新的可实用的解决方案, 但现阶段仍存在着一些问题. 比如, 目前实验上所实现的最高速度的调制频率与理论上所预期的500 GHz仍然相距甚远[22]. 一方面, 这受限于石墨烯制备的质量[3]. 器件制备所需的大面积石墨烯通常需要利用化学气相沉积的方法制备, 而由该方法制备的石墨烯的载流子迁移率等光电性质与理论上所能实现的仍有较大差距. 另一方面, 对石墨烯-硅基混合集成器件结构和光电物理过程仍然需要更加深入的理解[4,43]. 如何通过合理的器件结构设计, 充分利用石墨烯中的高载流子迁移率和较快的弛豫过程, 减少硅材料中较低的迁移率和较慢的弛豫过程所带来的限制, 将有助于进一步提升器件的调制速度[44].

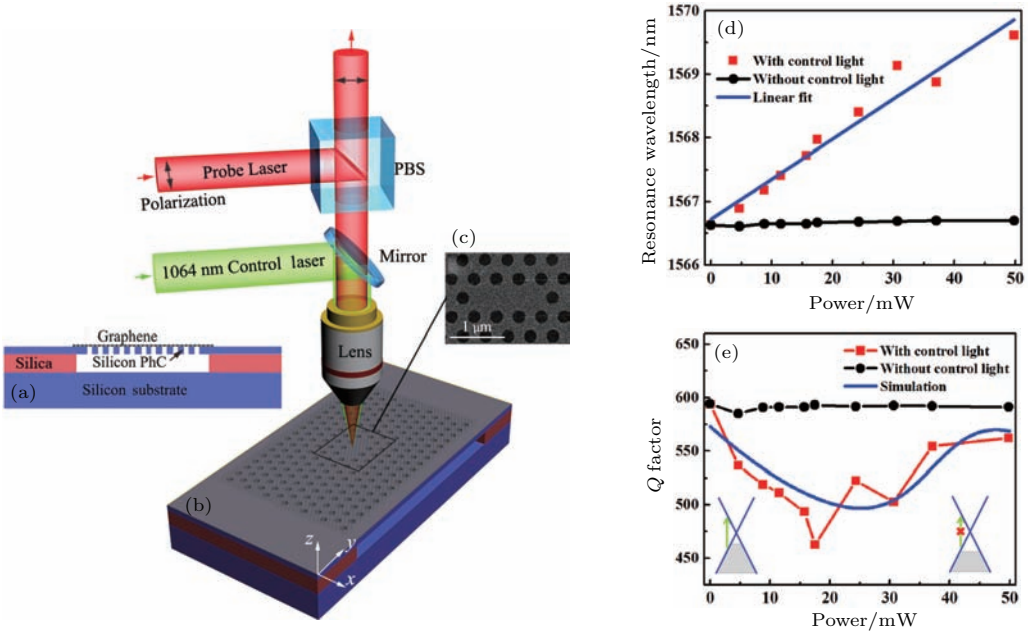


图10 (a) 石墨烯-硅基混合光子晶体微腔结构示意图; (b) 全光调制示意图; (c) 石墨烯-硅基混合光子晶体微腔扫描电子显微镜图; (d) 不同抽运光功率下共振波长的改变; (e) 不同抽运光功率下品质因子的改变[42]

Fig. 10. (a) Schematic of a graphene-silicon hybrid photonic crystal microcavity; (b) schematic of all-optical modulation; (c) scanning electron microscopy image of a graphene-silicon hybrid photonic crystal microcavity; (d) shift of the resonance wavelength with different pump laser powers; (e) variation of the quality factor with different pump laser powers[42].

5 石墨烯-硅基混合集成光探测器

光探测器是光通信系统中对光信号进行接收和转换的不可或缺的重要器件. 在硅基平台上实现高性能的光探测器仍然存在着巨大的挑战, 这是由于硅材料在近红外通信波段是一种很差的光电吸收材料, 它在波长大于1100 nm的近红外波段透明[6]. 虽然利用双光子吸收或是引入晶格缺陷的方法能够将吸收波长延伸至通信波段, 但这大大增加了工艺的复杂程度, 且制备的探测器响应度较低. 使用III-V族半导体材料和锗虽然可以提高响应度, 却仍然存在着价格昂贵和集成困难的问题. 石墨烯-硅基混合集成光探测器为解决这些难题, 实现高速高响应的光探测器提供了新的可能, 这得益于石墨烯优秀的光电特性与硅材料低损耗的完美结合.

2013年, 《Nature Photonics》杂志连续刊登了3篇石墨烯-硅基混合集成光探测器. 哥伦比亚大学的Englund研究组[45]利用53 μm长的石墨烯-硅基混合波导结构, 如图11 (a)所示, 实现了0.1 A/W响应度的光探测器, 该响应度与最好的锗材料光探测器响应度相当. 如此高的响应度一方面来源于石墨烯本身的材料特性, 另一方面在于器件结构的合理设计. 首先, 利用波导结构增强了光与

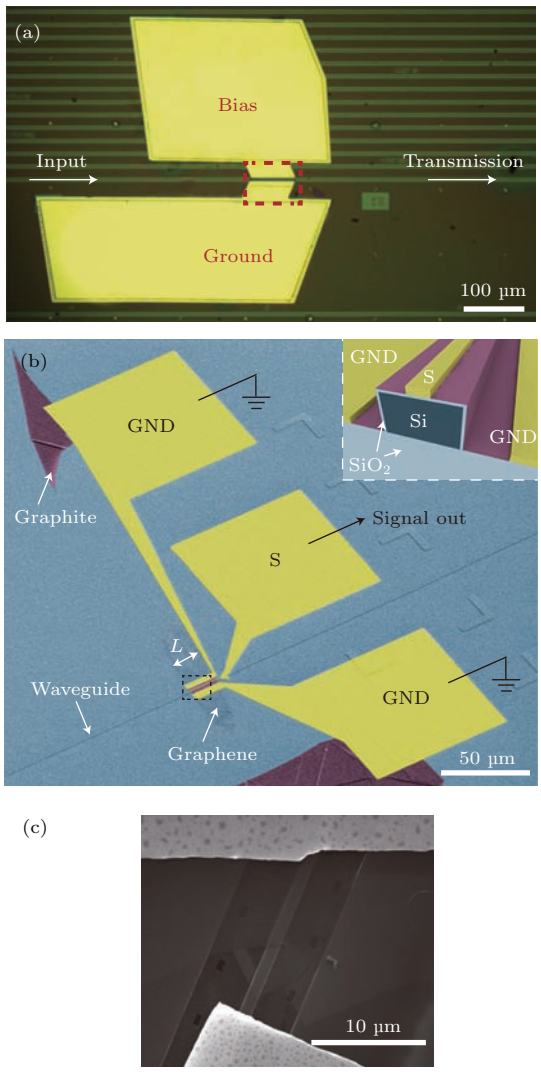


图 11 (a) 石墨烯-硅基超快光探测器显微镜图[45]; (b) 全光通信波段石墨烯-硅基光探测器彩色扫描电子显微镜图[46]; (c) 中红外石墨烯-硅基异质结构光探测器扫描电子显微镜图[47]

Fig. 11. (a) Microscopy image of an ultrafast graphene-silicon photodetector[45]; (b) colored scanning electron microscopy image of a graphene-silicon photodetector covering all optical communication bands[46]; (c) scanning electron microscopy image of a mid-infrared graphene-silicon heterostructure photodetector[47].

石墨烯的相互作用距离, 充分利用了石墨烯的光吸收; 其次, 设计了一对非对称的电极来产生非对称的电势, 减少光生载流子的复合, 增加光生载流子的收集; 此外, 还对器件的高速响应的性能进行了测量, 对于波长为1.55 μm并受到20 GHz高速强度调制的光信号, 其响应度衰减仅为1 dB, 该高速响应源于石墨烯的高载流子迁移率. 与此同期, 维也纳技术大学的Mueller研究组[46]也提出了类似的石墨烯-硅基混合波导结构的光探测器, 为了增加光生载流子的收集, 同样使用了非对称的电极设计, 如图11 (b)所示, 利用该24 μm长的混合集成波导结构, 实现了0.05 A/W的器件响应度. 香港中文大学的Xu研究组[47]利用悬空的硅基波导和石墨烯相集成, 将混合光探测器的工作光谱扩展到了中红外波段, 如图11 (c)所示. 他们在2.75 μm的入射波长实现了0.13 A/W的响应度. 另外, 与HgCdTe和III-V族半导体量子阱等中红外光探测器相比, 他们的中红外探测器不需要液氮和热电冷却装置, 能够在室温工作条件下实现3.9×10^{7} W^{-1}的光电流-暗电流比.

为了进一步提高石墨烯-硅基混合集成光探测器的响应度和工作带宽, 密歇根大学的Zhong研究组[48]于2014年提出了双层石墨烯异质结构光探测器, 如图12 (a)所示. 该器件利用热载流子的隧穿机制, 实现了1 A/W的高响应度, 并在室温下实现了从可见光到中红外的超宽工作带宽. 2016年, 剑桥大学的Ferrari研究组[49]实现了具有雪崩光增益的石墨烯-硅基混合集成光探测器, 如图12 (b)所示. 同年, 东南大学的Ni研究组[50]利用界面栅极的设计, 在514 nm的响应波长, 实现了同时满足1000 A/W高响应度和400 ns响应时间的石墨烯-硅基混合光探测器. 通过对以上研究的分析和

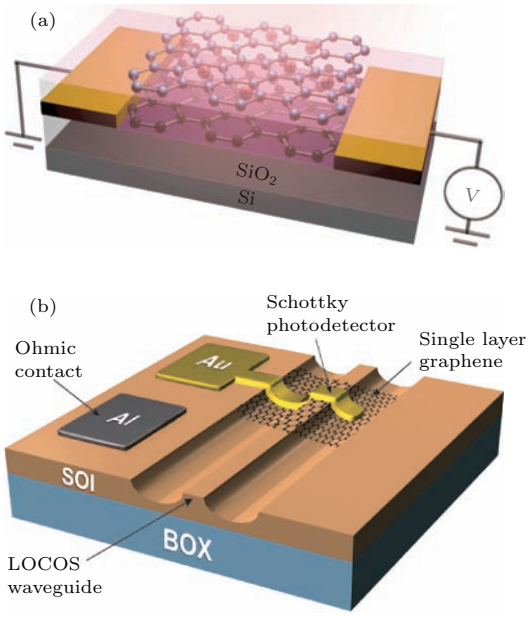


图 12 (a) 石墨硅双层异质结构光探测器示意图[48]; (b) 石墨烯-硅基肖特基光探测器示意图[49]

Fig. 12. (a) Schematic of a graphene double-layer heterostructure photodetector[48]; (b) schematic of a graphene-silicon Schottky photodetector[49].

对比可以发现, 石墨烯-硅基混合集成光探测器的响应度从最初的0.05 A/W发展到现在的1000 A/W, 经历了对石墨烯材料性质和器件结构理解的逐步深入. 器件结构的复杂度也随着性能的提升有所增加, 从最初的石墨烯作为简单的光电材料与波导相集成到引入隧穿效应的双异质结结构, 再到引入雪崩效应的肖特基结构. 由此可见, 材料性质和器件物理的深入研究, 对于有效提升器件的性能起着决定性的指导作用.

石墨烯-硅基混合集成光探测器的发展, 为实现廉价且可大规模集成的片上光探测器提供了可实用的方案. 近年来, 石墨烯-硅基混合光探测器一直朝着具有宽光谱、高响应度、高响应速度、低暗电流、小尺寸且可在室温工作的方向发展[49,51]. 现阶段, 石墨烯-硅基混合集成光探测器的研究和发展已经较为成熟, 实现同时具备以上所有优点且真正可商用的石墨烯-硅基混合光探测器已成为新的研究目标. 而想要真正取代现有通信波段的锗材料光探测器以及中红外的HgCdTe光探测器, 仍需不断地提升石墨烯-硅基混合光探测器的各项性能指标. 而这有赖于石墨烯制备质量、器件物理和结构设计的进一步的研究和优化. 比如, 通过制备高质量的石墨烯来提高现有的载流子迁移率; 通过加深对器件物理的理解, 合理设计器件结构来增加单位长度石墨烯的光吸收, 以及增加光生载流子的产生效率和收集效率等.

6 结 论

本文简要介绍了国际上在石墨烯-硅基混合光子集成电路上的最新进展, 主要涵盖了光源、光波导、光调制器和光探测器这四个光子集成电路中最为重要的组成部分. 石墨烯- 硅基的混合集成为实现廉价的可大规模集成的光子集成电路提供了新的解决方案, 它主要解决了硅基光子集成电路在实现有源器件上的困难, 而这得益于具有优越光电特性的石墨烯和低损耗的硅基器件的完美结合. 充分利用石墨烯的材料优势, 实现更高性能的混合集成器件不仅有待于石墨烯和器件制备工艺的提升, 也需要进一步理解器件结构和光电物理过程对器件性能的影响.

参考文献

[1] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530

[2] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192

[3] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183

[4] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C 2010 *Nat. Photon.* **4** 611

[5] Bao Q L, Loh K P 2012 *ACS Nano* **6** 3677

[6] Thomson D, Zilkie A, Bowers J E, Komljenovic T, Reed G T, Vivien L, Marris-Morini D, Cassan E, Virot L, Fédéli J M, Hartmann J M, Schmid J H, Xu D X, Boeuf F, O'Brien P, Mashanovich G Z, Nedeljkovic M 2016 *J. Opt.* **18** 073003

[7] Li Z Y 2015 *EPL* **110** 14001

[8] Wang C, Zhong X L, Li Z Y 2012 *Sci. Rep.* **2** 674

[9] Jalali B, Fathpour S 2006 *J. Lightwave Technol.* **24** 4600

[10] Fan L, Wang J, Varghese L T, Shen H, Niu B, Xuan Y, Weiner A M, Qi M H 2012 *Science* **335** 447

[11] Roelkens G, Liu L, Liang D, Jones R, Fang A, Koch B, Bowers J 2010 *Laser Photon. Rev.* **4** 751

[12] Liu M, Zhang X 2013 *Nat. Photon.* **7** 851

[13] Freitag M, Chiu H Y, Steiner M, Perebeinos V, Avouris P 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 497

[14] Lawton L M, Mahlmeister N H, Luxmoore I J, Nash G R 2014 *AIP Adv.* **4** 087139

[15] Lui C H, Mak K F, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 127404

[16] Kim Y D, Kim H, Cho Y, Ryoo J H, Park C H, Kim P, Kim Y S, Lee S, Li Y, Park S N, Yoo Y S, Yoon D, Dorgan V E, Pop E, Heinz T F, Hone J, Chun S H, Cheong H, Lee S W, Bae M H, Park Y D 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 676

[17] Shiue R J, Gao Y D, Peng C, Tan C, Efetov D K, Kim D, Home J, Englund D 2016 *Conference on Laser and Electro-Optics* San Jose, United States, June 5–10, 2016 paper STu4F.5

[18] Kaminer I, Katan Y T, Buljan H, Shen Y C, Ilic O, Lopez J J, Wong L J, Joannopoulos J D, Soljacic M 2016 *Nat. Commun.* **7** 11880

[19] Cox J D, Marini A, de Abajo F J G 2017 *Nat. Commun.* **8** 14380

[20] Yoshikawa N, Tamaya T, Tanaka K 2017 *Science* **356** 736

[21] Pan D Y, Zhang J C, Li Z, Wu M H 2010 *Adv. Mater.* **22** 734

[22] Liu M, Yin X B, Ulin-Avila E, Geng B S, Zentgraf T, Ju L, Wang F, Zhang X 2011 *Nature* **474** 64

[23] Li H, Anugrah Y, Koester S J, Li M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 111110

[24] Cheng Z Z, Tsang H K, Wang X M, Xu K, Xu J B 2014 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **20** 4400106

[25] Liu K, Zhang J F, Xu W, Zhu Z H, Guo C C, Li X J, Qin S Q 2015 *Sci. Rep.* **5** 16734

[26] Zheng J, Yu L, He S, Dai D 2015 *Sci. Rep.* **5** 7987

[27] Xiao T H, Cheng Z, Goda K 2017 *Nanotechnology* **28** 245201
[28] Song S C, Chen Q, Jin L, Sun F H 2013 *Nanoscale* **5** 9615
[29] Liu F L, Chong Y D, Adam S, Polini M 2014 *2D Mater.* **1** 031001
[30] Kakenov N, Balci O, Takan T, Ozkan V A, Akan H, Kocabas C 2016 *ACS Photon.* **3** 1531
[31] Hendry E, Hale P J, Moger J, Savchenko A K, Mikhailov S A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 097401
[32] Wu R, Zhang Y L, Yan S C, Bian F, Wang W L, Bai X D, Lu X H, Zhao J M, Wang E G 2011 *Nano Lett.* **11** 5159
[33] Avetissian H K, Mkrtchian G F 2016 *Phys. Rev. B* **94** 045419
[34] Jablan M, Buljan H, Soljacic M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 245435
[35] Koppens F H L, Chang D E, de Abajo F J G 2011 *Nano Lett.* **11** 3370
[36] Grigorenko A N, Polini M, Novoselov K S 2012 *Nat. Photon.* **6** 749
[37] Yan S Q, Zhu X L, Frandsen L H, Xiao S S, Mortensen N A, Dong J J, Ding Y H 2017 *Nat. Commun.* **8** 14411
[38] Xiao T H, Gan L, Li Z Y 2015 *Photon. Res.* **3** 300
[39] Majumdar A, Kim J, Vuckovic J, Wang F 2013 *Nano Lett.* **13** 515
[40] Qiu C, Gao W, Vajtai R, Ajayan P M, Kono J, Xu Q 2014 *Nano Lett.* **14** 6811
[41] Ding Y, Zhu X, Xiao S, Hu H, Frandsen L H, Mortensen N A, Yvind K 2015 *Nano Lett.* **15** 4393
[42] Shi Z, Gan L, Xiao T H, Guo H L, Li Z Y 2015 *ACS Photon.* **2** 1513
[43] Bi W H, Wang Y Y, Fu G W, Wang X Y, Li C L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 047801 (in Chinese) [毕卫红, 王圆圆, 付广伟, 王晓愚, 李彩丽 2016 物理学报 **65** 047801]
[44] Jin Q, Dong H M, Han K, Wang X F 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 237801 (in Chinese) [金芹, 董海明, 韩奎, 王雪峰 2015 物理学报 **64** 237801]
[45] Gan X T, Shiue R J, Gao Y D, Meric I, Heinz T F, Shepard K, Hone J, Assefa S, Englund D 2013 *Nat. Photon.* **7** 883
[46] Pospischil A, Humer M, Furchi M M, Bachmann D, Guider R, Fromherz T, Mueller T 2013 *Nat. Photon.* **7** 892
[47] Wang X M, Cheng Z Z, Xu K, Tsang H K, Xu J B 2013 *Nat. Photon.* **7** 888
[48] Liu C H, Chang Y C, Norris T B, Zhong Z H 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 273
[49] Goykhman I, Sassi U, Desiatov B, Mazurski N, Milana S, de Fazio D, Eiden A, Khurgin J, Shappir J, Levy U, Ferrari A C 2016 *Nano Lett.* **16** 3005
[50] Guo X, Wang W, Nan H, Yu Y, Jiang J, Zhao W, Li J, Zafar Z, Xiang N, Ni Z, Hu W, You Y, Ni Z 2016 *Optica* **3** 1066
[51] Wang X M, Gan X T 2017 *Chin. Phys. B* **26** 034203

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

Graphene-silicon hybrid photonic integrated circuits*

Xiao Ting-Hui[1)#] Yu Yang[1)2)#] Li Zhi-Yuan[3)1)†]

1) (*Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Physics and Optoelectronics, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

(Received 27 June 2017; revised manuscript received 31 July 2017)

Abstract

Silicon photonics is considered as a promising technology to realize high-performance photonic integrated circuits, owing to its complementary metal oxide semiconductor-compatibility which is applicable for large-scale integration at low cost. However, due to the limitation of optoelectronic properties of silicon, the challenge to the realization of high-performance active device on the silicon integrated platform still exists. The recent development of graphene-silicon hybrid photonic integrated circuit provides a practical solution to this problem, because graphene, as a superior two-dimensional material, possesses many advantageous optoelectronic properties, such as high mobility, high electro-optical coefficient, and broadband absorption, which can be fully exploited to break through the material limitation of silicon. Moreover, compared with other active integrated materials such as germanium and compound semiconductors, graphene is cost-effective and can be conveniently integrated with silicon photonic device. Here, we review some important research progress of graphene-silicon hybrid photonic integrated circuits that include optical sources, optical waveguides, optical modulators, and photodetectors. The challenges and prospects of these devices are also analyzed, which are expected to be beneficial to the relevant research communities.

Keywords: silicon photonics, graphene photonics, integrated photonics

PACS: 78.67.Wj, 85.30.–z, 42.82.–m **DOI:** 10.7498/aps.66.217802

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB632704) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11434017).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: phzyli@scut.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件

杨云畅　武斌　刘云圻

Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices

Yang Yun-Chang　Wu Bin　Liu Yun-Qi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 218101 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.218101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218101
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

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

石墨烯 -六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究
Scanning tunneling microscopy study of in-plane graphene-hexagonal boron nitride heterostructures
物理学报.2015, 64(7): 078101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078101

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件*

杨云畅[1)2)] 武斌[1)†] 刘云圻[1)‡]

1) (中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 中国科学院有机固体重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 100190)

(2017 年 7 月 5 日收到; 2017 年 7 月 28 日收到修改稿)

石墨烯是一种具有优异性质, 在光电及能源领域具有巨大应用前景的二维材料. 尽管单层石墨烯具有超高的迁移率, 但是它的能带结构具有狄拉克锥 (K 点), 即价带和导带并未有明显分离, 所以在半导体器件方面的应用受到一定的限制. 由双层石墨烯搭建而成的双门器件, 在施加外加电场的情况下, 它的带隙可以打开, 并在一定范围内可调, 这种性质赋予了双层石墨烯在半导体器件应用方面的前景. 然而机械或者液相剥离石墨烯, 在层数和大小方面可控性较差. 如何通过化学气相沉积法可控制备双层石墨烯是目前研究的核心问题之一. 本文主要综述了如何通过化学气相沉积法制备双层石墨烯和制备双层石墨烯器件的一系列工作, 其中包括最新的研究进展, 对生长机理的研究做了详细的介绍和讨论, 并对该领域的发展进行了展望.

关键词: 双层石墨烯, 化学气相沉积法, 器件, 生长机理

PACS: 81.05.ue, 61.48.Gh, 72.80.Vp, 73.22.Pr **DOI:** 10.7498/aps.66.218101

1 引 言

石墨烯是当前材料世界中的明星. 由于其优异的性质, 在复合材料、传感、高性能电子器件、柔性器件等领域具有潜在的应用前景. 可控制备高质量的石墨烯材料是其应用的瓶颈问题之一, 也是当前研究的热点. 在各种制备石墨烯的方法中, 机械剥离法 (mechanical exfoliation) 可以获得高质量的石墨烯, 但是获得的石墨烯尺寸和层数都不可控制 [1]; 液相剥离法 (liquid phase exfoliation) 可以用于大规模制备石墨烯, 但是获得的石墨烯层数和质量也很难控制 [2]; 碳化硅高温热裂解获得的石墨烯不容易转移 [3]; 通过有机小分子自下而上 (bottom-up) 合成石墨烯, 原料成本十分昂贵 [4]. 当前, 化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法是制备高质量石墨烯的主要方法. CVD 法是在某种基底上, 利用前驱体在特定温度和气氛下进行化学反应, 制备得到高质量、高性能薄膜或单晶的方法. 该方法在半导体工业中早已有规模化应用. 此方法的优点之一是可以通过对基底或生长条件的调控实现对石墨烯材料属性的生长控制. 例如, 一方面, 石墨烯可以在多种基底上生长, 如金属铜 (Cu) [5−11]、镍 (Ni) [12−14]、铁 (Fe) [15]、钴 (Co) [16] 和合金基底 [17], 使用铜蒸气也可对石墨烯的生长实现调控 [18,19]. 另一方面, 不同的前驱体也被用于石墨烯的生长, 诸如气态甲烷 [5−11]、乙炔 [20], 液态甲醇、乙醇和丙醇 [21], 以及固态的二茂镍 [22] 等, 特别是使用含有氮原子的反应前驱体, 也能对生长的石墨烯进行掺杂, 从而改变其本征特性 [23]. 在 CVD 生长石墨烯的过程中, 通过调控生长参数, 诸如温度、气压、载气和氢气的比例与流速等, 可以获得

* 国家自然科学基金 (批准号: 21633012, 21273243, 51233006, 61390500)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0200101)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB933500, 2013CBA01602)、北京市科技计划 (批准号: Z161100002116025) 和中国科学院先导专项 B 类项目 (批准号: XDB12030100) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wubin@iccas.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: liuyq@iccas.ac.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

从高质量石墨烯薄膜到各种形状和尺寸的石墨烯单晶.

单层石墨烯的价带和导带之间的无间隙(形成了所谓K点[24]), 限制了其在数字电子器件方面的应用. 相反, 双层石墨烯具有完全不同的能带结构. 例如, 尽管本征的AB堆垛双层石墨烯是一个零带隙材料, 但是通过在器件中施加一个垂直电场可以打破材料的空间反演对称性, 使得双层石墨烯具有可调的带隙. Rotenberg课题组[25]早在2006年就制备了双层石墨烯器件, 成功地通过外加电压调控了双层石墨烯的带隙. 鉴于双层石墨烯的这一特性, 近几年人们对其可控生长和器件应用进行了广泛而深入的研究. 本文对近年来这方面的进展进行了梳理和总结.

2 石墨烯的CVD生长机理

尽管CVD法制备石墨烯的前驱物有多种, 如气体碳源甲烷/乙炔、液态碳源乙醇、固态碳源高分子化合物、含碳自组装薄膜[13,14]等, 但是常用的碳源是甲烷气体. 甲烷的C—H键能大致在440 kJ/mol, 由于键能大, 在没有金属催化剂的情况下, 只有在高于1200 °C的温度下才能发生热裂解[26]. 过渡金属催化基底可以用来降低甲烷的热分解温度, 但是金属Ni, Fe, Co对于甲烷分解形成的碳氢化合物具有很高的溶解度, 导致单层或双层石墨烯的形成和质量可控性较差. 与之相比, 甲烷分解产生的碳氢化合物在铜中溶解度极低, 加之碳与铜不能形成碳化铜, 尽管甲烷在铜表面上的分解速率较低, 但在铜上生长的石墨烯的层数控制较为容易. 据此可以推断, 甲烷在理想的平面铜上, 分解速率应该是均一的. 但事实上, 用于石墨烯生长的铜箔是多晶铜箔, 即使在退火之后, 也具有很多原子阶梯和晶界. 这些活性位点具有较之于铜的平面区域更高的化学活化能(chemical activation energy). 因此, 碳氢化合物更倾向于在这些高活化能的位点进行分解, 形成成核中心位点[5−11].

鉴于目前大多数CVD生长石墨烯的工作是在金属基底上开展, 所以对其一般的生长机制做简要介绍. 在金属基底上, 石墨烯的生长机制主要分为: 偏析或沉积过程(segregation or precipitation process); 表面吸附过程(surface adsorption process)或者称作表面辅助催化(surface-mediated catalyst). 这两种生长机制的代表分别是: 镍基底上石墨烯的生长和Cu基底上石墨烯的生长. Ruoff课题组[27]通过调节$^{12}CH_4$, $^{13}CH_4$两种甲烷的通入序列以及时间, 结合含有^{12}C, ^{13}C石墨烯的拉曼光谱G带和D带的不同, 通过拉曼mapping技术, 研究了石墨烯分别在Cu和Ni基底上的生长机理. 如果是偏析或沉积过程, 那么通入$^{12}CH_4$, $^{13}CH_4$的序列以及时间对于石墨烯的最终生长结果没有太大影响. 这是因为在降温之前, 溶解的^{12}C和^{13}C在金属中形成了某种形式的“C-金属溶液”. 在降温之后, ^{12}C和^{13}C将会以随机的非线性形式偏析或沉积出来, ^{12}C和^{13}C石墨烯的G带拉曼成像信号也是随机分布的. 而如果是表面吸附过程, 那么石墨烯的生长应该与$^{12}CH_4$和$^{13}CH_4$的通入序列以及时间有关, ^{12}C和^{13}C的G带会显示为某种同心结构. Ruoff等[27]通过物理溅射的方法将约700 nm厚的Ni薄膜沉积在SiO_2/Si基底上, 将其用于探索在Ni上生长石墨烯的机理. 石墨烯在Ni上生长后, 用PMMA将生长的石墨烯转移到新的SiO_2/Si基底上后, 石墨烯的G带在约1553 cm^{-1}附近, 这代表该G带是^{12}C和^{13}C均一混合后的G带, 从而证实了石墨烯在Ni上的生长机理是偏析或沉积过程. 而在铜上, 总的^{12}C和^{13}C的G带拉曼mapping信号结果显示, 石墨烯薄膜是均一的. 而单独的^{12}C和^{13}C的G带拉曼mapping信号显示, 在^{13}C拉曼中低强度的环状信号在^{12}C拉曼中却是非常强的环状信号, 反之亦然. 这证明Cu上石墨烯的生长是在先通入$^{13}CH_4$生长, ^{12}C再沿着^{13}C的外延生长, 是一个表面吸附过程. 其他常见的石墨烯质量和性能检测技术有扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜和器件制备[5−16].

3 双层石墨烯的生长

3.1 铜基底上双层石墨烯的生长和机理

双层石墨烯的堆垛方式分为AA, AB和扭转构型(twisted configuration), 其物理性质也与这些堆垛结构中层与层之间的旋转角有关系. Bernal AB堆垛的石墨烯, 在外加垂直电场作用下, 可以产生有限的带隙, 使得其在场效应晶体管和光电器件方面具有潜在应用价值, 因此被广泛研究[28]. 当前双层石墨烯的CVD生长主要使用Ni, Cu以及Ni-Cu合金. 对于Ni基底, 碳在Ni中的溶解度较

大, 随温度降低碳在Ni中的溶解度减小, 导致碳在Ni表面上析出. 由于碳从Ni中析出的方式是非线性的, 所以趋向于产生不同层数和堆垛方式的石墨烯. 显然, 这对于大规模制备器件所需要的标准化石墨烯不利. Ni-Cu合金较之于Ni, 层数更加可控. 不足之处在于, 由于合金本身材质的均一性较难控制, 大面积层数可控性仍旧是一个挑战[19]. 在铜基底上, 因为碳的溶解度较低, 石墨烯的生长遵循表面成核生长模式, 因此从原理上来说, 可控生长均一双层石墨烯是可能的.

双层石墨烯的生长途径有两种. 一种是在已生长石墨烯之上生长. 在这种情况下, 甲烷在上游的铜上分解, 形成甲烷分解物的碎片和自由基, 然后这些产物在下游的石墨烯之上沉积生长[18]. 而另一种生长途径, 是在已生长石墨烯下方生长第二层石墨烯: CH_X 自由基在已生长的第一层石墨烯下方分解、扩散、成核生长第二层石墨烯[6,10]. Rümmeli课题组[5]对于双层石墨烯的生长方式进行了系统的研究工作. 研究发现, 在低CH_4/H_2比例下, 双层石墨烯倾向于生长为均一的AB堆垛的结构, 而在高CH_4/H_2比例下, 则会生成乱层(turbostratic)结构的多层石墨烯. 在第一种情况下, 第二层石墨烯(G2)是在第一层石墨烯(G1)下进行生长, 是遵循动力学伍尔夫重构(kinetic Wulff reconstruction)的石墨烯的生长是边缘吸附限制模式(edge-attachment-limited). 这种岛状生长模式近似符合传统的薄膜Volmer-Weber (VW)生长模式(图1所示). VW生长模式, 是指沉积材料的原子间作用力强过原子与基底的作用力, 因此在生长时, 沉积材料会在基底上先形成岛状物而非薄膜. 第二种情况, 第二层石墨烯(G2)是在第一层石墨烯(G1)上生长, 类似于Stranski-Krastanov (SK)生长模式. SK生长模式, 是指基底上吸附的物质(adsorbates)会优先形成一层薄膜, 薄膜继续生长到其极限厚度后, 原料会在已生长的薄膜表面上进行成核以及相互融合(coalescence), 是一种扩散限制生长模式(diffusion-limited). 相较于SK模式, VW生长模式能获得高达95%的AB堆垛的多层石墨烯. SK模式下, 通入甲烷的相对量大(CH_4/H_2 = 30 : 70), 第一层石墨烯生长速度较快, 3 s左右就可在铜上生长出一层均一石墨烯薄膜, 进一步G2可在G1连续薄膜上生长. 在SK模式下, 平均尺寸为(3.7 ± 0.2) μm的第二层石墨烯生长到表面90%的覆盖度所需的生长时间为3—15 s. 在VW模式下, 因为通入甲烷的相对量较少(3 : 200), 第二层石墨烯的平均尺寸从(0.5±0.1) μm增加到(4.8 ± 0.3) μm所需的生长时

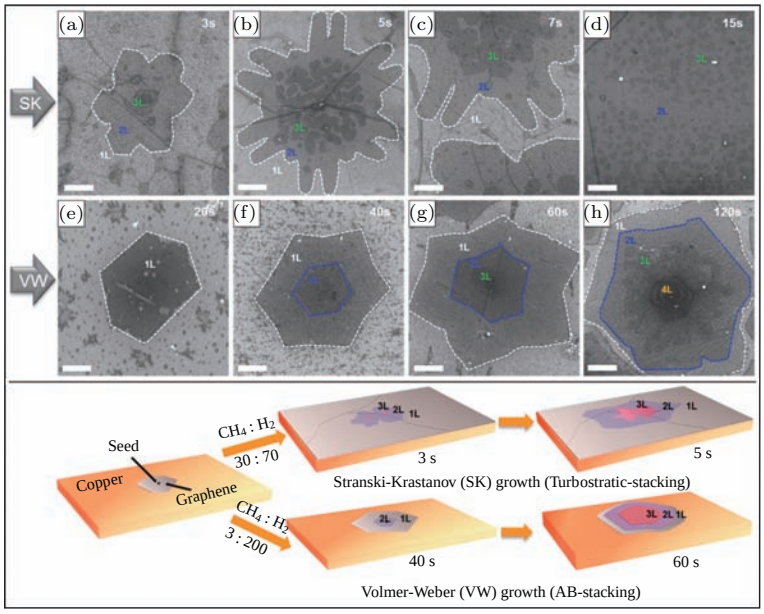


图1 两种石墨烯生长模式 (a)—(d)类SK生长模式的SEM图片; (e)—(h)类VW生长模式的SEM图片; (i) 常压CVD(APCVD)条件下, 铜上石墨烯, 以SK和VW模式生长的简图; 标尺均为1 μm[5]

Fig. 1. Multilayer graphene growth for the two different growth modes: (a)–(d) SEM images of SK-like growth; (e)–(h) SEM images of VW-like growth; (i) schematic illustration of the atmospheric pressure CVD graphene growth on copper in SK and VW growth modes. All scale bars = 1 μm[5].

间则长达20—120 s. Rümmeli等[5]判断SK生长模式的方法是基于生长的石墨烯在Cu(111)面具有六边形结构并且取向较为一致的基本假设. 然而在SK模式下生长的双层石墨烯, 却有非常多的分叉, 并且在Cu(111)上并未出现六边形的石墨烯. 因此, Rümmeli等[5]推断, 在该生长模式下, 石墨烯是在第一层薄膜的表面上生长的. 相反, VW模式下生长的石墨烯, 在长达120 s的生长时间后, 石墨烯依旧没有形成薄膜, 并且多层石墨烯更倾向于形成金字塔结构, 类似于在VW模式下形成的岛状物. SK生长模式下的石墨烯2D带与G带强度之比I_{2D}/I_G mapping结果如图2 (b)显示, 可以得到如下信息: 1) 单层石墨烯显示的是亮红色; 2) AB堆垛或者强耦合的双层石墨烯(旋转角: 0—5°)是暗红色; 3) 双层石墨烯(旋转角: 7°—14°)是暗棕色; 4) 弱耦合双层石墨烯(旋转角: 17°—30°)是橘色. 图2 (c)显示了相对应的拉曼光谱. 另一方面, VW模式下生长的石墨烯I_{2D}/I_G比例mapping显示(图2 (e)), 无论是双层、三层还是多层石墨烯, 几乎都是以AB堆垛的模式形成的.

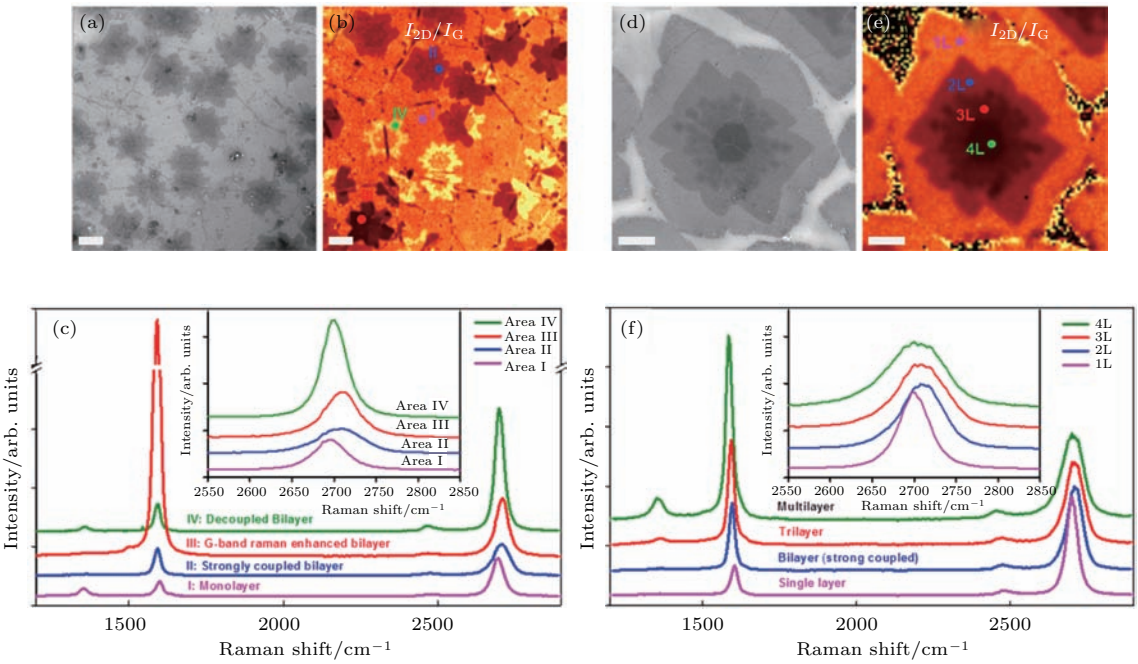


图2 类SK和类VW生长模式石墨烯堆垛方式及其分布的拉曼mapping和光谱图 (a)—(c)分别是SK多层石墨烯的SEM图片、I_{2D}/I_G拉曼mapping和拉曼mapping上亮点对应的拉曼光谱; (d)—(f)分别是VW多层石墨烯的SEM图片、I_{2D}/I_G拉曼mapping和拉曼mapping上亮点对应的拉曼光谱; 标尺为2 μm[5]

Fig. 2. Raman mapping and spectra revealing the stacking order distribution of graphene flakes from the SK- and VW-like growth modes: (a)–(c) SEM image, I_{2D}/I_G ratio Raman mapping, Raman spectra corresponding to each spot in the Raman mapping image of SK multilayer graphene, respectively; (d)–(f) SEM image, I_{2D}/I_G ratio Raman mapping, Raman spectra corresponding to each spot in the Raman mapping image of VW multilayer graphene, respectively. The scale bar is 2 μm[5].

Liu课题组[6]以不同的视角对多层石墨烯的旋转角和动力学成核生长过程进行了系统研究. 作者分别在固态和液态铜上制备出双层石墨烯, 在1125 °C下, 15 min即生长出180 μm大小的第二层石墨烯, 其生长速度快于Ruoff课题组[8]发现的6 h生长500 μm第二层石墨烯的结果. Liu等[6]认为G2生长在G1下面, 这种模式在后续材料的生长位置上不同于传统的层、岛(VW)和层岛(SK)生长模式描述的情况——这三种模式都是假设后续材料在已有材料的边缘或上面进行生长. Liu等[6]进一步提出, 第二层材料与其上第一层材料和其下基底的相互作用和在第一层和基底之间有限空间中生长过程是认识这种新生长模式的两个主要因素. 他们从统计的角度研究了液态和固态铜上双层石墨烯的堆垛情况, 发现了0°旋转角AB堆垛的和以30°旋转角堆垛的六边形结构的双层石墨烯产率不随生长条件和基底类型的不同而变化. 进一步发现在固态铜晶面上G1出现了取向一致的现象, 然而

G2的取向并不一致, 出现了与G1具有0° 旋转角或者30° 旋转角的情况. 基于这些事实, 他们认为是G1与G2的作用力强于基底与G2的作用力, 从而G1诱导了G2这两种构型.

随后, Liu等[6]通过生长条件的调控, 发现双层石墨烯的G1和G2层生长速度不同. 随着氢气比例的增加, G2与G1的相对尺寸比例变大. 这个现象与理论预测相符, 据此, Liu 等[6]提出了“化学门”的概念: 随着氢气比例的增大, 石墨烯的边界被更多的氢饱和, 导致与基底的作用减弱, 增大了边界和基底的距离, 有利于活性组分在G1下面的扩散.

Liu等[6]进一步深入研究了双层石墨烯的动力学生长过程, 发现G2随时间被刻蚀变小, 并将菲克扩散定律(Fick law)应用于此过程, 解释了液态铜上生长单层石墨烯的机制. Liu等[6]根据“化学门”和“受限空间”的核心概念, 作者解释了G1下多个G2的成核生长过程.

在30° 旋转角的G1/G2结构的石墨烯上, Liu等[6]还发现了一些具有奇特几何结构的G2石墨烯(图3). 他们提供了一种对此类现象的解释: 在0° 旋转角情况下, 由于G2与G1是同心结构, G2的边界和顶点具有近似相同的活性或刻蚀组分浓度, 因此刻蚀导致较小的各向异性. 然而, 在30° 旋转角的情况下, G2的顶点对着G1的边, 处于G2顶点位置处的碳源浓度高于G2边界位置处的, 在刻蚀发生时, G2顶点处的刻蚀不如边缘刻蚀严重.

除此之外, 另一种双层石墨烯的生长机制是基于Cu口袋造成的两侧生长速率不均匀的原理. Ruoff课题组[8]在2016年发表于《Nature Nanotechnology》上的文章, 将富含氧的铜(oxygen-rich copper, OR-Cu)和无氧的铜(oxygen-free copper, OF-Cu)折叠成Cu口袋, 并且将口袋口压实出只有200—400 nm的缝隙. 相比于常规生长条件, 该缝隙导致甲烷的平均自由程小1/3, 故可以认为是一种克努森扩散(Knudsen diffusion)模式. Cu口袋内外的生长情况有较大不同, 最终导致Cu口袋内部石墨烯的成核和生长被抑制住. Ruoff等[8]在OR-Cu口袋的外侧最终发现了300—500 μm的双层石墨烯晶畴. Ruoff等[8]通过低能电子能谱仪测量结果判断, 双层石墨烯的第二层是生长在第一层的下面, 并且拉曼mapping的结果表明大部分双层为贝纳尔AB堆垛(Bernal stacking). 石墨烯第一层的生长是表面催化机理(surface-mediated mechanism), 第二层碳是通过铜内部扩散机制形成的. 作为参比的OF-Cu却没有这种现象. 这是因为氧可以减少石墨烯的成核点, 并且减少生长速率[9]. Ruoff等[8]进一步做了对比实验: 通过增大甲烷的量, 使得OR-Cu和OF-Cu上石墨烯的成核密度和生长速度相接近. 结果表明, 双层石墨烯依旧是在OR-Cu口袋的外侧出现. 为了探索双层石墨烯在OR-Cu上的生长机理, Ruoff等[8]交替通入^{12}C和^{13}C的甲烷, 在拉曼mapping上, 不仅发现了单层石墨烯具有同心结构, 双层石墨烯也具有同心结构(图4). Ruoff等[8]认为这是由铜的极低的碳溶解度和碳在铜块体内极有效率的扩散造成的.

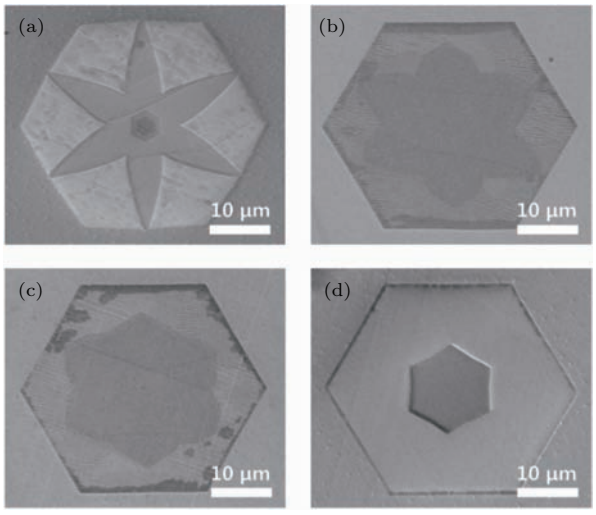


图3 旋转角为30° 的G2/G1石墨烯的SEM图片 (a)—(d) 典型的生长于固态铜上、旋转角为30° 的G2/G1石墨烯独特构型的SEM图片, 第二层石墨烯在边上发生向内弯曲现象[6]

Fig. 3. SEM images of the first and second layers in bi-layer 30° GFs: (a)–(d) Typical SEM images of particular structures of bi-layer 30° GFs grown on solid Cu, showing the negatively curved feature for the second layer[6].

基于实验观察, Ruoff等[8]提出了第二层石墨烯的生长机制: 1) 甲烷在内层Cu的表面上脱氢; 2) 碳通过铜块体进行扩散, 在外侧铜上偏析析出(segregation); 3) 析出的碳在第一层石墨烯和Cu之间扩散; 4) 第二层石墨烯晶畴成核很大可能在外侧铜表面的缺陷和杂质上形成; 5) 碳在晶畴的边缘吸附, 持续不断地生长. Ruoff等[8]认为, 甲烷完全脱氢是形成第二层石墨烯的关键, 因为诸如C—C二聚体和CH_X ($X = 1$—4)在Cu块体里的溶解性非常差, 并且倾向于在Cu的晶界处扩散. 理论计算结果进一步印证了Ruoff等[8]对于机理的假设.

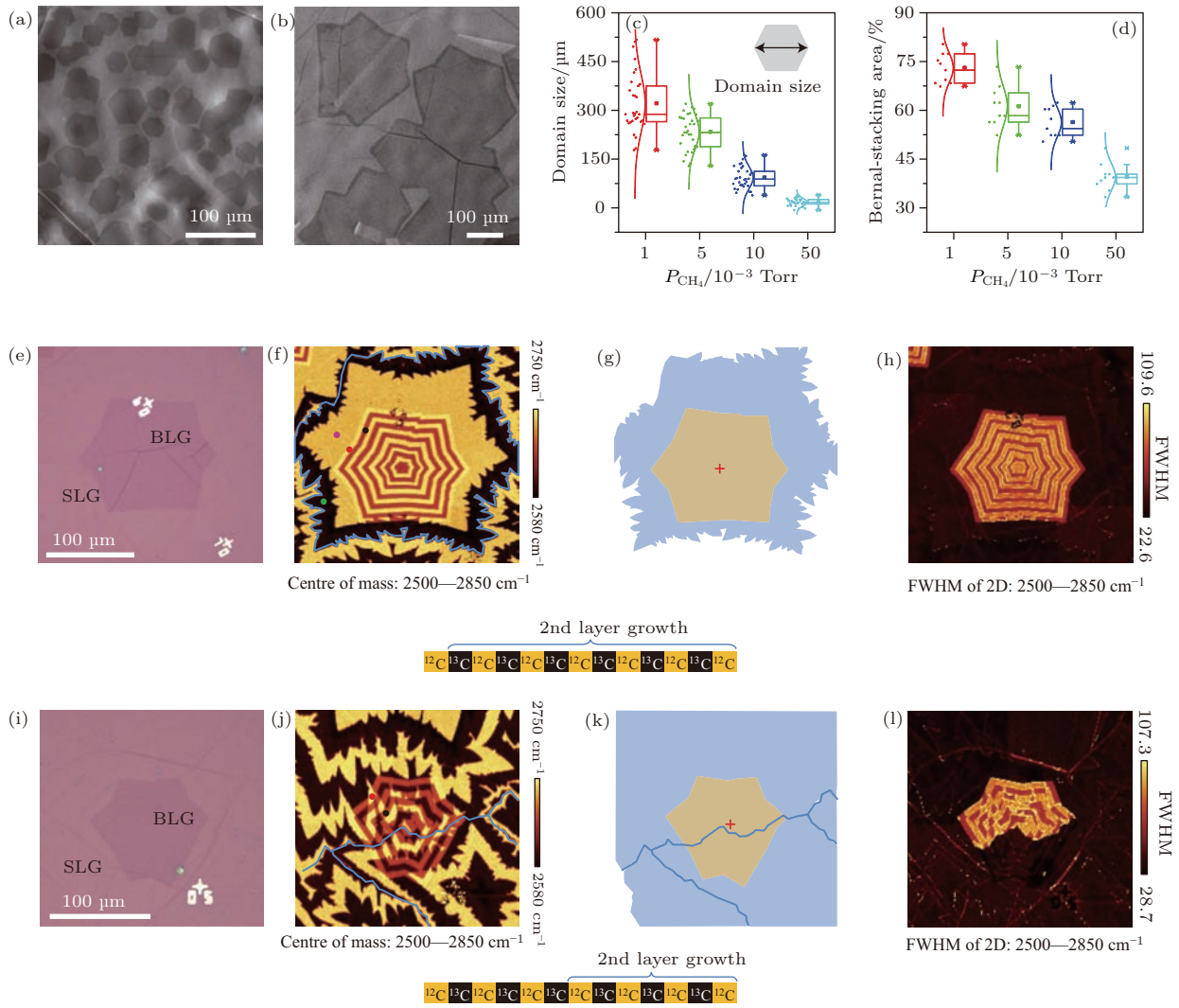


图 4 双层石墨烯的尺寸和堆垛方式的控制 (a), (b) 双层石墨烯在 P_{CH_4} = (a) 5×10^{-2} Torr 和 (b) 5×10^{-3} Torr 下生长的 SEM 图像; (c), (d) 第二层石墨烯尺寸及其贝纳尔堆积区域百分比分别于 P_{CH_4} 做函数的盒图; (e), (i) 光学照片和 (f), (h), (j) (l) 相对应的拉曼图像; 2D 带的半峰宽为 50—55 cm^{-1}(或者在同位素标记区域为 100—110 cm^{-1}) 是用来表征贝纳尔堆积的方式, 每次同位素标记循环为 1035 °C, 15 min, $P_{CH_4}\sim2\times10^{-3}$ Torr 条件 [8]

Fig. 4. BLG domain size and stacking order control: (a), (b) SEM images of BLG domains grown at P_{CH_4} = (a) 5×10^{-2} Torr and (b) 5×10^{-3} Torr; (c), (d) boxplots of 2nd layer domain size and Bernal-stacked area percentage as a function of P_{CH_4}, respectively; (e), (i) optical images and the corresponding Raman images (f), (h), (j) (l). Note that 2D-band FWHM of 50–55 cm^{-1} (or 100–110 cm^{-1} for isotope-labelled regions) is the characteristic of Bernal stacking. Each isotopic cycle was 15 min at 1035 °C and $P_{CH_4}\sim2\times10^{-3}$ Torr [8].

Duan 课题组 [10] 在 2013 年通过大幅度降低石墨烯的成核点密度, 制备了最大 5 mm 的单晶石墨烯以及 300 μm 的 AB 堆垛的双层石墨烯. 整个实验在 1—1000 mbar 的气氛中进行. 在制备单层大单晶石墨烯时, 作者采用了一种综合策略以保证石墨烯在初次成核阶段可以获得一定程度的 Cu_2O 惰性层: 采用非还原气氛下长时间退火铜片、低反应压强以及高 H_2/CH_4 比值, 可以极大地减少成核点密度. 在具体操作过程中, 作者通过将反应气氛调低至 100 Pa 左右, 将 Cu 片上的成核点从大约 5×10^5 成核点/cm^2 降低到约 1×10^5 成核点/cm^2. 然后通过 20 min 升温到退火温度, 再在氩气氛围中退火 5 min, 形成了一定程度的 Cu_2O 惰性层. 这种情况下, 石墨烯的成核点与氢气/氩气氛围退火的情况相比, 成核点数量少了两个数量级, 达到约 1×10^3 成核点/cm^2. 为了证明是 Cu_2O 惰性层造成了成核点减少, Duan [10] 将具有 Cu_2O 惰性层的 Cu 片在具有氢气的气氛中还原后, 发现石墨烯的成核点又增加到未钝化铜片上的数量级. Duan [10] 认为 Cu_2O 惰性层能减少成核点的原因是, 在成核

期, 石墨烯只能在Cu上成核. 此时, Cu_2O不参与石墨烯成核. 在后续的反应过程中, 被还原成Cu, 用于石墨烯的持续生长而非用于成核. Duan[10]进一步发现将H_2/CH_4的比例从大约1466提高至大约6600时, 相应的石墨烯的成核点密度从大约10^3成核点/cm^2量级降低至4成核点/cm^2. 这是因为氢气在铜表面分解为活性原子氢, 对于石墨烯具有刻蚀作用. 而甲烷分解成的活性碳氢化物是生长石墨烯必要的元素. 在这种生长/刻蚀的竞争中, 通过延长反应时间, 最终长出了较大的单层石墨烯单晶.

然而, 在生长双层石墨烯时, 6600的H_2/CH_4比例几乎不能生长出双层石墨烯. 当此比例调控至可以生长双层石墨烯时, 第二层石墨烯的生长速度仍然较慢. 这主要是因为第二层石墨烯的生长是扩散-限制机理(diffusion-limited mechanism), 活性碳需要从第一层石墨烯的边缘渗入才能用于第二层石墨烯的生长. Duan[10]认为大的第一层石墨烯是第二层石墨烯生长所用的模板, 所以第一层较大的单晶可以使第二层石墨烯的生长较容易地达到300 μm. Duan[10]通过拉曼mapping来证明所获得石墨烯是双层石墨烯. 通过拉曼图谱可知该双层石墨烯是AB堆垛的, 因为AB堆垛的石墨烯之间作用力较强, 所以G信号和层数有关. 如果石墨烯之间作用力较弱, 则无法观察到该现象[29].

在铜基底上也有一些利用低压生长多层石墨烯的工作. 例如Duan课题组[11]在2012年报道使用低压CVD生长双层石墨烯, 最多获得了90%的AB堆垛的双层石墨烯, 同时覆盖率达到了99%. Duan[10]认为是高H_2/CH_4比例打破了石墨烯在Cu上生长时的自限制效应(self-limited effect), 使得在上游的铜上生长出了一些多层和单层却不规则的石墨烯, 但是同时在其上不断产生活性碳源, 从而使得在下游的已生长出的石墨烯单层薄膜上能生长出很规则的六边形石墨烯.

3.2 铜蒸汽辅助生长

Liu课题组[15]报道了利用远程铜蒸气辅助, 使得甲烷分解为CH_X产物, 该产物可以在下游铜上生长的单层石墨烯薄膜上, 生长出六边形石墨烯单晶, 从而实现层层(layer-by-layer)外延生长AB堆垛石墨烯. 最大的第二层石墨烯生长尺寸为50 μm左右, 覆盖度大约为67%.

Xie课题组[16]设计了一种双层石墨烯的生长方案: 利用$Cu_{85}Ni_{15}$合金和Cu构筑成一种双层结构, 即Cu在上方, $Cu_{85}Ni_{15}$在其下方, 当反应温度接近于Cu 的熔点1085 °C且低于$Cu_{85}Ni_{15}$的熔点1160 °C时, 间隙处产生的铜蒸气使得合金表面上第一层石墨烯的生长情况类似于在纯铜上的行为. 由于空间中Cu含量增大, 合金表面上的Ni含量就相对减少. 相反, 体相内的Ni含量并未减少. 因此, 相比于第一层石墨烯的生长速率, 第二层石墨烯的生长速率较高[14]. 这一方法可以在10 min中的生长时间内实现300 μm大小的第二层石墨烯的制备, 速率为30 μm/min. 值得一提的是, 这样制备的双层石墨烯的几何形状是不规则的.

3.3 镍基底及镍辅助生长

在Ni上生长石墨烯, 依照的是偏析或沉积过程(segregation or precipitation process)[27]. 基于此, 生长调控主要为控制碳源的供给方式、降温速率以及Ni的厚度. 不足之处在于与铜相比其生长单晶的能力较差.

Liu课题组[12]通过调控金属镍的厚度, 继而调控氢气气氛和降温速率, 成功地调控了石墨烯层数. 研究发现, 在气氛、温度和反应时间固定的情况下, 生长出的石墨烯薄膜层数随金属镍厚度增加. 例如, 在270 nm厚的镍上可以生长出均一的单层石墨烯薄膜. 在300 nm和650 nm厚的镍上, 生长出的石墨烯薄膜的层数分别是4—5层和10层左右. 另一方面, 当固定金属镍厚度为270 nm时, 通过调节生长参数, 也可以生长出层数在1—4层之间的石墨烯薄膜. Liu 等[12]认为, 高温下的氢气对镍薄膜上生长的石墨烯层数和均一性调控是至关重要的. 在高温生长过程中, 氢气的刻蚀作用降低了碳在镍里的浓度, 使得偏析出的石墨烯薄膜不会出现局部乱层碳的现象, 从而获得均一的、层数可控的石墨烯薄膜. Liu等[12]还指出, 通过该方法制备得到的多层石墨烯具有卓越的电学性能和透明导体的双重作用.

Tour课题组[13]开展了在镍基底上制备双层石墨烯的研究. 例如, 他们首先在SiO_2/Si, h-BN,

Si_3N_4 或者 Al_2O_3 这些介电层上旋涂一层多聚(2-苯基丙基)甲基硅氧烷(poly(2-phenylpropyl) methysiloxane, PPMS)、聚甲基丙烯酸(poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene), ABS)这些高分子化合物. 这种结构中, 正丁基三乙氧基硅烷自组装膜作为碳源供给, ABS可作为某种含N的碳源; 然后在其上覆盖Ni, 在低压还原性气氛下1000 °C的反应温度, 固态碳源被转化为双层石墨烯; 最后再除去金属镍. 流程如图5(a)所示. 图5(b)和图5(c)所示为双层石墨烯的拉曼光谱, 表明产品包含少量的缺陷. 同年, Tour课题组[14]采取类似的策略生长双层石墨烯. 具体方法为, 首先在 SiO_2/Si上沉积一层金属Ni, 之后在Ni上沉积一层高分子聚合物. 在高温条件下, 高分子聚合物中的活性碳化合物渗入金属Ni中. 在较低的温度下, SiO_2 基底上, 生长出双层石墨烯.

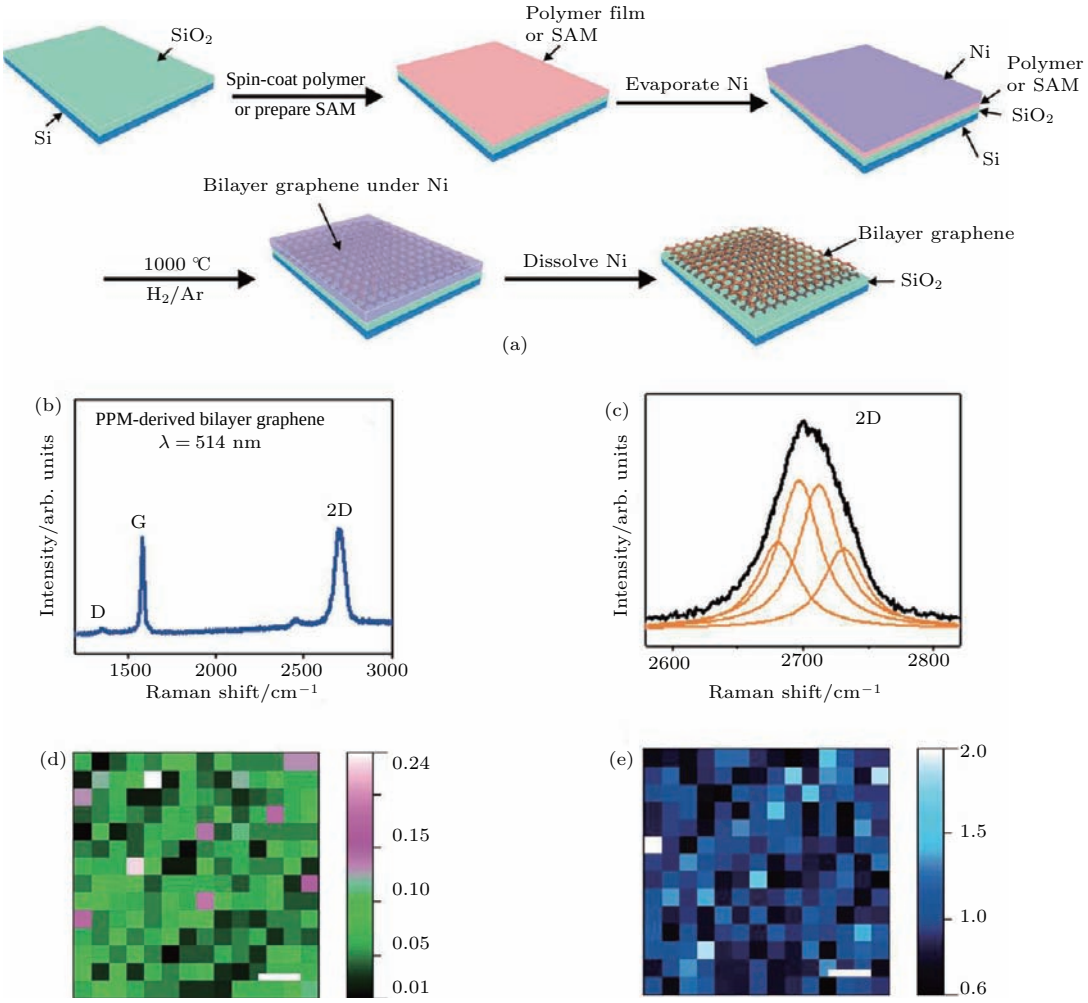


图5 一系列的双层石墨烯光谱表征 (a) 从依附在 SiO_2/Si 上的高分子或自组装薄膜, 通过在氢气/氩气气氛、1000 °C下退火15 min获得的双层石墨烯; (b) 利用PPMS获得的双层石墨烯的拉曼光谱(514 nm激光); (c) 双层的2D峰分裂为 $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$ 四个部分(黄色峰, 从左至右); (d), (e) 双层石墨烯(112 μm × 112 μm)的二维拉曼mapping, 颜色梯度标尺代表(d) D/G峰比或(e) G/2D峰比的程度, 位于mapping图右侧, 表明约90%双层石墨烯覆盖度, 标尺均为20 μm[13]

Fig. 5. Synthetic protocol land spectroscopic analysis of bilayer graphene: (a) Bilayer graphene is derived from polymers or SAMs on SiO_2 /Si substrates by annealing the sample in an H_2/Ar atmosphere at 1000 °C for 15 min; (b) Raman spectrum (514 nm excitation) of bilayer graphene derived from PPMS; (c) bilayered 2D peaks were split into four components: $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$ (yellow peaks, from left to right); (d), (e) two-dimensional Raman (514 nm) mapping of the bilayer graphene film (112 μm × 112 μm); the color gradient bar to the right of each map represents the (d) D/G peak ratio or (e) G/2D peak ratio showing ~ 90% bilayer coverage. The scale bars in (d) and (e) are 20 μm[13].

4 双层石墨烯器件

双层石墨烯器件很容易因为外界分子的掺杂而产生费米能级的改变[30]. 在制备双层石墨烯器件时, 为了表征其本征特性, 其细节的处理十分重要. 2009年, Zhang等[28]研究了双层石墨烯场效应晶体管(field-effect transistor, FET)特性, 如图6(a)和图6(b)所示, 其构筑了双栅双层石墨烯FET, 通过栅(gate)电压V_g的调控, 可以分别调控石墨烯带隙(0—250 meV)和载流子浓度. 图6(c)表示双层石墨烯器件的双栅导致了上下的电势移场. 如图6(d)所示, AB堆垛的双层石墨烯在接近于费米能级附近的电子结构具有两个近似平行的导带和价带. 当没有栅电压时, 能级最低的导带和能级最高的价带之间互相接触, 形成了所谓的K点, 此时的带隙是零带隙. 随着栅电压的施加, 石墨烯上层和下层的电势移(electrical displacement fields) D_t和D_b(脚标t代表上层, 脚标b代表下层)产生了两种效应(图6(d)): D_t和D_b两者之差, 产生了净的载流子掺杂, 对应着费米能级的迁移(E_F); D_t和D_b的平均值, 定义为平均电势移$\overline{D}$, 打破了双层石墨烯的空间反演反对称性, 从而生成了非零带隙. 通过保持D_t和D_b之差为零, 形成电中性点(charge neutral points, CNPs), 再调控平均电势移, 就可以改变双层石墨烯的带隙. 另一方面, 通过调整D_t和D_b两者的值, 使得其差值在0以上或以下, 实现在不改变带隙的情况下, 向双层石墨烯注入电子或者空穴, 使得费米能级产生迁移. 在实际器件中, 漏极(drain electrode)是接地的, D_t和D_b分别由顶栅和底栅分别调控, 依据的公式为: $D_t = +\varepsilon_t(V_t - V_t^0)/d_t$和$D_b = +\varepsilon_b(V_b - V_b^0)/d_b$,

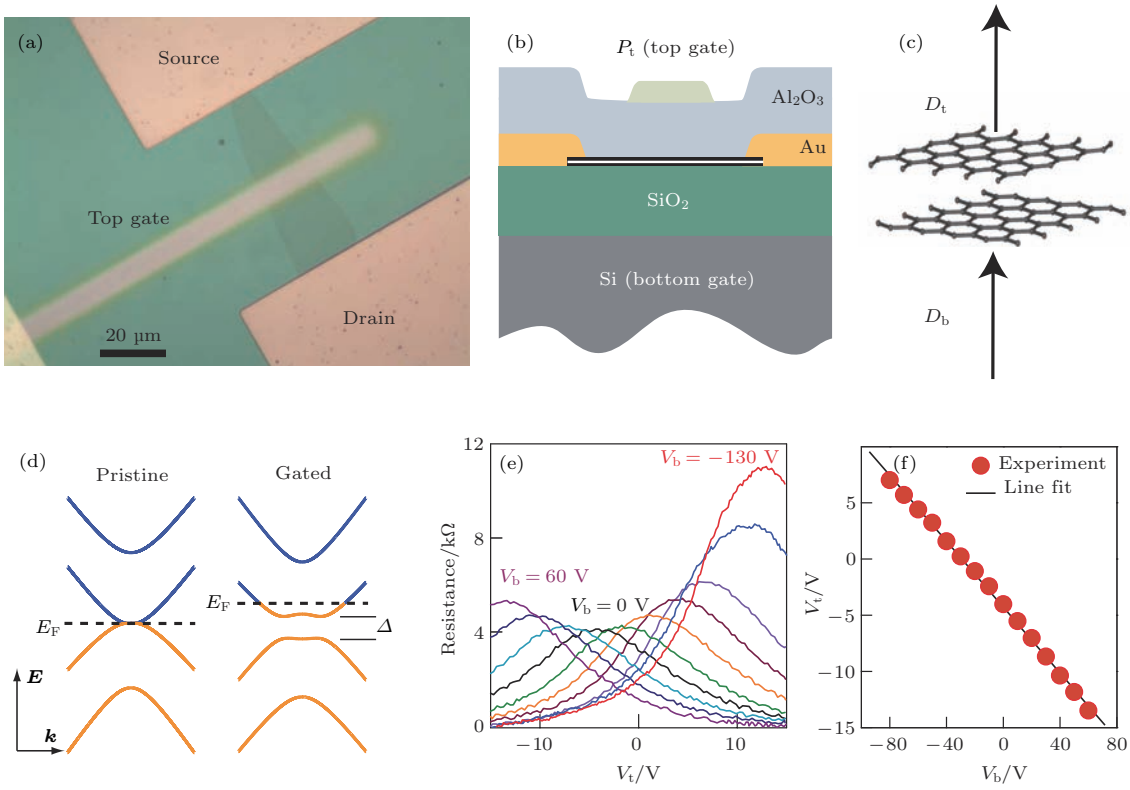


图6 双栅双层石墨烯 (a) 双层石墨烯器件的光学显微镜图像(顶部视角); (b) 栅器件的侧面剖视图; (c) 顶部电势移(D_t)和底部电势移(D_b)受栅极调控产生; (d) 左边为具有零带隙的原始双层石墨烯的电子结构($\boldsymbol{k}$是波矢), 右边在加了栅压后, 电势移诱导产生了非零带隙, 并且费米能级E_F产生了位移; (e) 在不同的底栅电压V_b下, 石墨烯电阻以顶栅电压V_t作为函数; (f) 以函数形式表现的CNPs点排布情况[28]

Fig. 6. Dual-gated bilayer graphene: (a) Optical microscopy image of the bilayer device (top view); (b) illustration of a cross-sectional side view of the gated device; (c) sketch showing how gating of the bilayer induces top (D_t) and bottom (D_b) electrical displacement fields; (d) left, the electronic structure of a pristine bilayer has zero bandgap ($\boldsymbol{k}$ denotes the wave vector), right, upon gating, the displacement fields induce a non-zero bandgap D and a shift of the Fermi energy E_F; (e) graphene electrical resistance as a function of top gate voltage V_t at different fixed bottom gate voltages V_b; (f) the performance of CNPs arrangement via formula form[28].

其中 V^0 是用来纠正环境诱导产生的载流子掺杂而引入的参数, 而 ε 对应的是相应栅极材料的介电常数. Zhang 等[28] 通过实验发现, 如图 6 (e) 所示, 当设定不同的 $V_{\rm b}$ 值后, 在函数 $f(V_{\rm t}) = R$ 时, 在曲线的最高顶点处可以获得 CNPs 的确定值. 这些曲线最高峰 (对应最大的电阻) 位置的不同, 是因为外加电场诱导产生的带隙不同造成的. Zhang 等[28] 认为通过确定具有最低电阻峰位的曲线, 就能大致上识别 CNP, 并且获得由于环境掺杂导致的上下栅压的补偿值. 图 6 (f) 是将所获得的 CNPs 以函数 $f(V_{\rm b}) = V_{\rm t}$ 的形式表现出来, 其线性拟合后的斜率为 0.15, 此数值与理论计算得到的数值近似一致.

为了证明双层石墨烯带隙的调控是可靠的, Zhang 等[28] 采用了红外显微光谱 (infrared microspectroscopy) 作为佐证. 采用该方法的原因是, 通过光学检测确定电子带隙较少受诸如电子传输检测中的缺陷和掺杂等因素的影响. 由图 7 (b) 可见, 吸收峰出现在 300 meV 以下, 这体现了栅电压对于带隙的可调性. 这些吸收峰来源于双层石墨烯电子能带之间的光学跃迁 (如图 7 (a) 所示). 当增加平均电位移时, 双层石墨烯带隙和带边缘 (band edge) 的态密度 (density of states) 增加, 导致峰强度变强, 并朝着能量更高处位移. 从图 7 (c) 可以看到, 在外加栅压的情况下, 平均电势移为 3 V·nm^{-1} 时, 结合实验数据计算出的带隙最高可达 250 meV. 在实验过程中, 如图 7 (b) 所示, 平均电势移为 3 V·nm^{-1} 时, 在带隙峰旁有一个非常尖锐的吸收峰, Zhang 等[28] 认为这是石墨烯的声子共振所造成的. 而且双层石墨烯的带隙调控在低的栅电压情况下也存在. 这一工作对双层石墨烯在电子器件上的进一步应用具有重要意义.

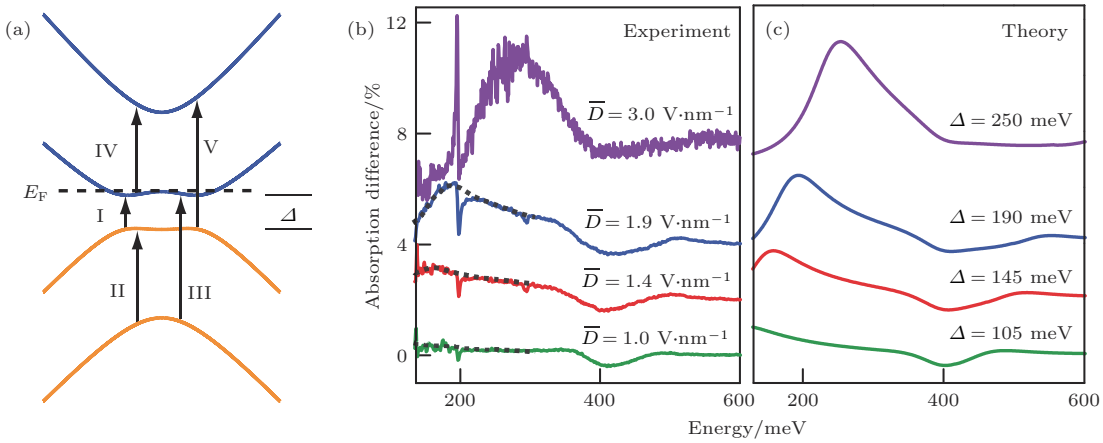


图 7 双层石墨烯的能带在强栅压下被打开 (a) 双层石墨烯中, 不同次级带之间可能的光学跃迁 I, II, III, IV, V; 曲线在零附近被重置; (b) 在不同的电栅压诱导下平均电势移 $\overline{D}$ 在 CNP 位置上的吸收光谱 (减去了上述提及到的零带隙 CNP 参数), 以上的曲线各自被取代了 2%, 4% 和 8%; 因为跃迁 I 而产生的吸收峰位在栅压诱导产生的带隙处清晰可见 (黑色虚线处所示); 同时, 在带隙以下吸收强度会减小, 当获得的最大的带隙 $\Delta = 250$ meV 时, 在实验光谱中可以清晰地观察到吸收强度的减小; 而在 200 meV 附近观察到尖锐的非对称共振, 这是因为晶带 -中心 G-模式声子在不间断的电子跃迁中产生的法诺共振; 在 400 meV 附近的宽峰是因为电子跃迁 II, III, IV, V 产生的; (c) 采用合理参数, 理论预测的栅电压诱导吸收光谱, 拟合线对强栅压诱导产生的带隙提供了一个确定的结果[28]

Fig. 7. Bilayer energy gap opening at strong electrical gating. (a) Allowed optical transitions between different sub-bands of a graphene bilayer. Curves are offset from zero for clarity. (b) Gate-induced absorption spectra at CNP for different applied displacement fields $\overline{D}$ (with the spectrum for zero-bandgap CNP subtracted as reference). For clarity, the upper traces were displaced by 2%, 4% and 8% respectively. Absorption peaks due to transition I at gate-induced bandgaps are apparent (dashed black lines are guides to the eye). At the same time, a reduction of absorption below the bandgap is expected. This reduction is clearly observed in the trace with the largest bandgap ($\Delta = 250$ meV) in our experimental spectral range. The sharp asymmetric resonance observed near 200 meV is due to Fano resonance of the zone-center G-mode phonon with the continuum electronic transitions. The broad feature around 400 meV is due to electronic transitions II, III, IV and V. (c) Theoretical prediction of the gate-induced absorption spectra based on a tight-binding urate determination of the gate-tunable bandgap at strong electrical gating[28].

双层石墨烯也可以用于制备低温下的热电子测辐射热仪(hot-electron bolometer, HEB)[31]. Fuhrer等[31]认为石墨烯具有小的电子热容和弱的电子-声子耦合, 使得它可以用于制备测辐射热仪——一种因为光吸收而产生温度诱导(temperature-induced)的电导变化的设备. Fuhrer等[31]制备了一种可调带隙的双栅双层石墨烯(DGBLG)器件, 证明其可以作为HEB. 其电导与电子-温度相关(electron-temperature-dependent). 在相似的测试温度下, 该测辐射热仪与商业化的硅基测辐射热仪及越界超导传感技术(superconducting transition-edge sensors, TES)相比, 具有低的噪声等效功率(noise-equivalent power, NEP), 很高的本征速率(比TES的高3到5个数量级).

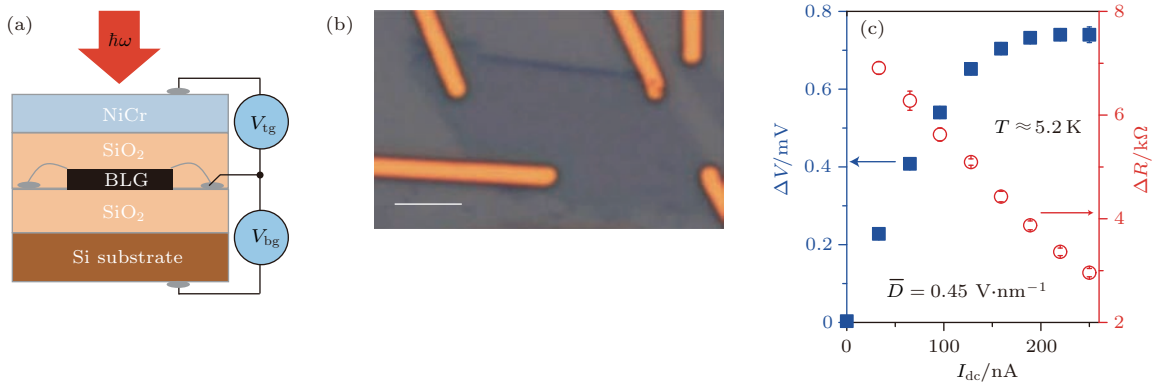


图8 双层石墨烯器件及其典型光电响应 (a) 器件几何结构和电场栅极; (b) 双层石墨烯器件的光学图片, 是样品覆盖绝缘层和金属沉积前的照片, 标尺为5 μm; (c) 双层石墨烯器件的光响应, 样品的栅压加到了电中性的位置, 电势移为0.45 V·nm^{-1}, 蓝色方框代表光响应ΔV, 红色圈代表电阻$\Delta R = \Delta V/I_{\rm dc}$[31]

Fig. 8. Bilayer graphene device and typical optoelectronic response: (a) Schematic of device geometry and electric-field-effect gating; (b) optical micrograph of a bilayer graphene device, for clarity, the image shows the sample before top-gate dielectric and metal deposition; scale bar is 5 μm; (c) photoresponse of DGBLG, the sample is gated to a charge-neutral position with a displacement field of 0.45 V·nm^{-1}, blue squares are the photo response ΔV, red circles are the electrical resistance change $\Delta R = \Delta V/I_{\rm dc}$[31].

通过将器件置于不同光源下, 进行持续不断的照射, 不断增加其漏极电流$I_{\rm dc}$, 测量ΔV, 进而获得ΔR(如图8(c)所示). Fuhrer等[31]进一步探索了器件光响应的来源, 发现ΔV随R^2的变化更加剧烈, 暗示观察到的光响应的主要来源不是光电导. 另一方面, 如果光响应的主要来源为辐射热效应, 双层石墨烯器件电阻会表现出与器件被电加热相似的行为特征. 为了测量这个效应, 在DGBLG器件中同时通入直流和交流电流. 这会产生二次谐波(second-harmonic)交流焦耳热, 并且使得器件可以进行电阻调制(resistance modulation), 其中的电压响应公式为$\Delta V(2\omega) = \dfrac{3}{\sqrt{2}} I_{\rm dc} I_{\rm ac}^2 R \dfrac{{\rm d}R}{{\rm d}P}$. Fuhrer等[31]通过测量在不同基底加热和电焦耳热下的样品电阻, 从而获得不同的$\Delta V(2\omega)$. Fuhrer等[31]发现$\dfrac{{\rm d}R}{{\rm d}P}$是$R$的函数, 反映的是样品的电热而不是其他一些非线性关系. 为了直观地比较光热和电热响应, Fuhrer等[31]在同时通入直流和交流电时, 使用1.9 eV红色激光照射DGBLG器件. 在这种情况下, 光子能是远远高于双层石墨烯的最大带隙(约100 meV)和层间耦合(约400 meV), 并且光吸收非常接近于4.6%. $\Delta V(2\omega)$和光诱导电压响应是可以同时通过四探针方法测得, 因为这两个数据都以漏电流$I_{\rm dc}$作为函数. 典型的测量结果如图9左侧内置图所示. 在低电流的情况下, 以上两种电压响应与$I_{\rm dc}$呈线性关系. 在高$I_{\rm dc}$情况下, 电子被加热, 使得$\dfrac{{\rm d}R}{{\rm d}P}$降低从而导致了非线性的测量结果, 与图8(c)所示相似. 在接近于$I_{\rm dc} \approx 0$时, 对于测量得到的曲线取截线, 获得$-\dfrac{{\rm d}R}{{\rm d}P}$, 然后将其作为温度的函数做图, 如图9右侧内置图所示. 两个测量得到的$\dfrac{{\rm d}R}{{\rm d}P}$具有非常相近的量级, 暗示了光响应主要是受热效应影响, 进一步证明了大部分光能是先在热电子上失去能量, 然后剩余的部分能量耗散于声子. Fuhrer等[31]认为这个结果也许十分让人震惊, 当考虑到光激发产生的热电子和空穴, 具有0.95 eV的能量时, 这能量则是远高于光频声子能量的. 然而, 实验观察和理论预测都认为电子-

电子散射率(scattering rate)是高于电子-光频声子散射率的, 并且这些电子在传递多余能量到其他自由度(degrees of freedom)之前, 倾向于在彼此之间进行热化(thermalized). 随后的电子能量损失很大程度上与电子的温度有关. 当施加低功率激光时, 电子热化比晶格温度高1 K, 比之前的观察明显要低, 并且电子传递给光频声子的能量可以忽略. 虽然电学和光学响应在低温度下是可以相符的, 但是当温度较高时, 光学响应比电学响应高. 如图9右侧内置图所示, 当20 K < T < 40 K时, 电热响应几乎难以被检测出来, 但是Fuhrer等[31]发现随着温度增加, 光响应却出现了快速降低.

在低温下, HEB的光响应是光辐射热效应, 所以Fuhrer等[31]在低温下进行了一系列器件的热传导, 从而得到上述相对于传统类似器件优势之处. 总体而言, 相比于传统硅基HEB器件, 石墨烯低的电子热容和弱电子-声子相互作用使得该HEB具有高灵敏度、快速响应和小的NEP. 另外, 二维石墨烯可以使得器件本身更为小巧, 进一步降低热容, 增加热阻, 从而提高灵敏度和改进NEP.

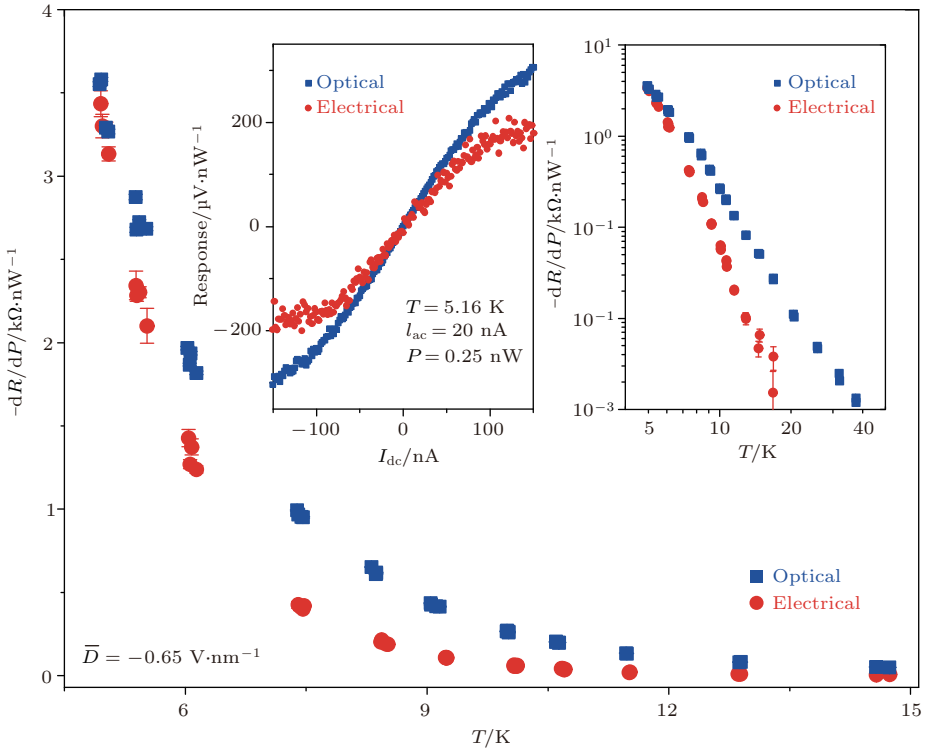


图9 DGBLG在电中性位点的平均电势移 $\overline{D} = -0.65$ V·nm^{-1} 的光响应和电热比较(在直流和交流电流、以及0.658 μm激光的照射下, 光学和电学测量同时进行), 其中, 左侧内置图是在 $T = 5.16$ K时, 光学(蓝色)和电学(红色)响应作为直流电流的函数, 作者提取了在 $I_{dc} = 0$ 时的斜率, 并且在主面板内, 以温度的函数做图; 右侧内置图的数据以log-log形式表现[31]

Fig. 9. Comparison of photoresponse and electrical heating of DGBLG at charge neutrality with $\overline{D} = -0.65$ V·nm^{-1}. Optical and electrical measurements were performed simultaneously with dc and ac currents and photon illumination from 0.658 μm laser light. Left inset: optical (blue) and electrical (red) responses as a function of dc current at $T = 5.16$ K. We extract the slope of these traces near $I_{dc} = 0$ and plot them as a function of temperature in the main panel. Right inset: data in log-log scale[31].

5 结 论

本文首先简单地总结了一些用于CVD可控生长双层石墨烯的策略. 在金属铜基底上, 双层石墨烯的生长符合表面成核生长模式. 在这一框架下, 通过对实验条件的控制, 可以实现对双层石墨烯的层层生长顺序、层与层之间的旋转角、成核密度、生长速度、晶型、面积等属性的控制. 在Ni基底上, 因为Ni的高碳溶解度以及非线性析出碳的特性, 使得石墨烯在Ni上生长的层数不容易控制. 随后, 对于双层石墨烯器件的代表性工作进行了介绍, 详细地讨论了双层石墨烯器件的工作原理和器件性能, 并介绍了其在HEB方面的应用. 尽管已有这些进展, 双层或多层石墨烯的可控制备仍旧是一个充满

挑战的课题. 当前文献中对双层石墨烯的生长机制的认识尚未达成统一的认识, 在层数、层间旋转角、大小、质量、产率等方面的生长控制仍有很大改进空间. 另外, 在器件应用方面, 发展高质量的双层石墨烯的新型光电原型器件, 以及将制备的高品质双层石墨烯应用在高性能、可靠性高的数字电子器件中, 也是未来研究中的重要方向.

参考文献

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, Jiang D, Katsnelson M, Grigorieva I, Dubonos S, Firsov A 2005 *Nature* **438** 197

[2] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z, De S, McGovern I T, Holland B, Byrne M, Gun'Ko Y K, Boland J J 2008 *Nat. Nanotech.* **3** 563

[3] Hass J, Varchon F, Millan-Otoya J E, Sprinkle M, Sharma N, de Heer W A, Berger C, First P N, Magaud L, Conrad E H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 125504

[4] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Müllen K 2010 *Nature* **466** 470

[5] Ta H Q, Perello D J, Duong D L, Han G H, Gorantla S, Nguyen V L, Bachmatiuk A, Rotkin S V, Lee Y H, Rümmeli M H 2016 *Nano Lett.* **16** 6403

[6] Li Y, Wu B, Guo W, Wang L, Li J, Liu Y 2017 *Nanotechnology* **28** 265101

[7] Geng D, Wu B, Guo Y, Huang L, Xue Y, Chen J, Yu G, Jiang L, Hu W, Liu Y 2012 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **109** 7992

[8] Hao Y, Wang L, Liu Y, Chen H, Wang X, Tan C, Nie S, Suk J W, Jiang T, Liang T, Xiao J, Ye W, Dean C R, Yakobson B I, McCarty K F, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2016 *Nat. Nanotech.* **11** 426

[9] Hao Y, Bharathi M S, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B, Ramanarayan H, Magnuson C W, Tutuc E, Yakobson B I, McCarty K F, Zhang Y, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2013 *Science* **342** 720

[10] Zhou H, Yu W J, Liu L, Cheng R, Chen Y, Huang X, Liu Y, Wang Y, Huang Y, Duan X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2096

[11] Liu L, Zhou H, Cheng R, Yu W J, Liu Y, Chen Y, Shaw J, Zhong X, Huang Y, Duan X 2012 *ACS Nano* **6** 8241

[12] Gong Y, Zhang X, Liu G, Wu L, Geng X, Long M, Cao X, Guo Y, Li W, Xu J, Sun M, Lu L, Liu L 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 3153

[13] Yan Z, Peng Z, Sun Z, Yao J, Zhu Y, Liu Z, Ajayan P M, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 8187

[14] Peng Z, Yan Z, Sun Z, Tour J M 2011 *ACS Nano* **5** 8241

[15] Xue Y, Wu B, Guo Y, Huang L, Jiang L, Chen J, Geng D, Liu Y, Hu W, Yu G 2011 *Nano Res.* **4** 1208

[16] Ago H, Ito Y, Mizuta N, Yoshida K, Hu B, Orofeo C M, Tsuji M, Ikeda K I, Mizuno S 2010 *ACS Nano* **4** 7407

[17] Wu T, Zhang X, Yuan Q, Xue J, Lu G, Liu Z, Wang H, Wang H, Ding F, Yu Q, Xie X, Jiang M 2016 *Nat. Mater.* **15** 43

[18] Yan K, Peng H, Zhou Y, Li H, Liu Z 2011 *Nano Lett.* **11** 1106

[19] Yang C, Wu T, Wang H, Zhang G, Sun J, Lu G, Niu T, Li A, Xie X, Jiang M 2016 *Small* **12** 2009

[20] Tang S, Wang H, Wang H S, Sun Q, Zhang X, Cong C, Xie H, Liu X, Zhou X, Huang F, Chen, X, Yu T, Ding F, Xie X, Jiang M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6499

[21] Guermoune A, Chari T, Popescu F, Sabri S S, Guillemette J, Skulason H S, Szkopek T, Siaj M 2011 *Carbon* **49** 4204

[22] Li Q, Zhao Z, Yan B, Song X, Zhang Z, Li J, Wu X, Bian Z, Zou X, Zhang Y, Liu Z 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701325

[23] Xue Y, Wu B, Jiang L, Guo Y, Huang L, Chen J, Tan J, Geng D, Luo B, Hu W, Yu G, Liu Y 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 11060

[24] Partoens B, Peeters F M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 075404

[25] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, Horn K, Rotenberg E 2006 *Science* **313** 951

[26] Liu W, Li H, Xu C, Khatami Y, Banerjee K 2011 *Carbon* **49** 4122

[27] Li X, Cai W, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4268

[28] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820

[29] Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L 2007 *Nano Lett.* **7** 238

[30] Sato Y, Takai K, Enoki T 2011 *Nano Lett.* **11** 3468

[31] Yan J, Kim M H, Elle J A, Sushkov A B, Jenkins G S, Milchberg H W M, Fuhrer M S, Drew H D 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 472

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

Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices*

Yang Yun-Chang[1)2)] Wu Bin[1)†] Liu Yun-Qi[1)‡]

1) (*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 5 July 2017; revised manuscript received 28 July 2017)

Abstract

Due to its unique properties, graphene is a promising two-dimensional material in optoelectronic and energy applications. While the mobility of single layer graphene is extremely high, it has a zero bandgap. This feature restricts various applications of graphene in the field of semiconductor devices. Bilayer graphene, despite the nature of zero bandgap in its pristine form, can be tuned to open bandgap via a dual-gated vertical electrical field in a controlled manner. However, the size and layer number of mechanically exfoliated and liquid phase exfoliated graphene are poorly controlled. Controllable synthesis of large-sized bilayer graphene is an important research direction.

This review summarizes a series of work including the controlled synthesis of bilayer graphene by chemical vapor deposition method and bilayer graphene devices. Specifically, growth mechanism of bilayer graphene is dependent on the type of supporting substrate and experimental condition. In the case of Ni substrate, bilayer graphene is grown along the segregation route. On the other hand, graphene growth on Cu is a surface-mediated process due to the extremely low solubility of C in Cu bulk. Depending on the concentration ratio between CH_4 and H_2, the growth mode of bilayer graphene can be tuned to be similar to Volmer-Weber or Stranski-Krastanov mode, in which the second layer is either grown under or above the first graphene layer. The dynamic growth of bilayer graphene can be further understood by a "chemical gate" effect and the process in a confined space. Moreover, here in this paper we present several approaches to realize the better control of bilayer graphene growth by modulating the experimental conditions.

In terms of device applications for bilayer graphene, in this review we mention two typical applications including field-effect-transistors and hot-electron bolometers. Compared with conventional silicon-based hot-electron bolometer, the bilayer graphene based hot-electron bolometer has a small heat capacity and weak electron-phonon coupling, leading to high sensitivity, fast response, and small thermal noise-equivalent power. Such a bilayer graphene bolometer shows an exceptionally low noise-equivalent power and intrinsic speed three to five orders of magnitude higher than commercial silicon bolometers and superconducting transition-edge sensors at similar temperatures.

Finally, the outlook and challenge for future research are also given. While significant progress has been made in the past several years, the controlled growth of bilayer or multi-layer graphene is still a key challenge, and the growth mechanism of bilayer graphene is not yet understood clearly. There is still much room for controlling graphene layer numbers, twisted angles, size, quality, and yield by optimizing the conditions. On the other hand, for the device applications of bilayer graphene, it is highly desired to develop high-performance bilayer graphene-based electronic devices.

Keywords: bilayer graphene, chemical vapor deposition, devices, growth mechanism

PACS: 81.05.ue, 61.48.Gh, 72.80.Vp, 73.22.Pr **DOI:** 10.7498/aps.66.218101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21633012, 21273243, 51233006, 61390500), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0200101), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CB933500, 2013CBA01602), the Beijing Municipal Science and Technology Commission, China (Grant No. Z161100002116025), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB12030100).

† Corresponding author. E-mail: wubin@iccas.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liuyq@iccas.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

二维半导体过渡金属硫化物的逻辑集成器件

李卫胜 周健 王瀚宸 汪树贤 于志浩 黎松林 施毅 王欣然

Logical integration device for two-dimensional semiconductor transition metal sulfide

Li Wei-Sheng Zhou Jian Wang Han-Chen Wang Shu-Xian Yu Zhi-Hao Li Song-Lin Shi Yi Wang Xin-Ran

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 218503 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.218503
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218503
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

基于双极性二维晶体的新型 p-n 结
Novel p-n junctions based on ambipolar two-dimensional crystals
物理学报.2017, 66(21): 217302 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217302

ZnSe 量子点敏化纳米 TiO_2 薄膜光电子特性研究
Photoelectron characteristics of ZnSe quantum dots-sensitized mesoporous La-doped nano-TiO_2film
物理学报.2017, 66(6): 067301 http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.067301

不同退火温度下氧化锌薄膜可见发光与 n 型导电研究
Investigation on visible emission and n-type conductivity of ZnO thin films annealed at different temperatures
物理学报.2013, 62(17): 176801 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.176801

原子层沉积法生长 ZnO 的性质与前驱体源量的关系研究
Investigation on the relationship between the properties of atomic layer deposition ZnO film and the dose of precursor
物理学报.2013, 62(14): 147306 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147306

光伏型碲镉汞探测器在波段内连续激光辐照下的两种不同过饱和现象的产生机理
Generation mechanism of two different over-saturation phenomena of photovoltaic HgCdTe detectors irradiated by CW band-in laser
物理学报.2013, 62(9): 097303 http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097303

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

二维半导体过渡金属硫化物的逻辑集成器件*

李卫胜 周健 王瀚宸 汪树贤 于志浩 黎松林 施毅 王欣然†

(南京大学电子科学与工程学院, 固体微结构国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2017 年 9 月 11 日收到; 2017 年 10 月 3 日收到修改稿)

微电子器件沿摩尔定律持续发展超过 50 年, 正面临着高功耗等挑战. 二维层状材料可以将载流子限制在界面 1 nm 的空间内, 部分材料展现出高迁移率、能带可调、拓扑奇异性等特点, 有望给“后摩尔时代”微电子器件带来新的技术变革. 其中, 以 MoS_2 为代表的过渡金属硫化物具有 1—2 eV 的带隙、良好的空气稳定性和工艺兼容性, 在逻辑集成方面有巨大潜力. 本文综述了二维过渡金属硫化物在逻辑器件领域的研究进展, 重点讨论电子输运机理、迁移率、接触电阻等关键问题及集成技术的现状, 并为今后的发展指出了方向.

关键词: 过渡金属硫族化合物, 晶体管, 迁移率, 逻辑集成

PACS: 85.35.–p, 73.40.Cg, 85.30.Tv, 78.40.Fy **DOI:** 10.7498/aps.66.218503

1 引 言

过去五十多年来, 摩尔定律作为集成电路产业发展的黄金准则, 指导着晶体管几何尺寸不断缩小, 工艺不断创新, 目前发展到 14—10 nm 节点 [1,2]. 大量新技术 [3] 被引入半导体工艺, 其中应变硅 [4,5], 高 κ 栅极电介质 (κ 为相对介电常数) [6]、金属栅极 [7]、三栅 (Fin-FET) 结构 [8] 的引入使得晶体管性能不断提高, 同时也使器件工艺变得越加复杂. 随着器件尺寸进入亚 100 nm 尺度, 短沟道效应带来的功耗问题使得全球半导体行业正面临着前所未有的巨大挑战. 为了克服大规模集成带来的功耗问题, 同时延续摩尔定律带来的成本优势, 以新材料、新结构和新原理为主要特征的后摩尔时代新器件技术开始受到广泛的关注, 并成为微纳电子科学的重要前沿. 2016 年, 国际半导体技术发展路线图升级为 2.0 版本 (International Roadmap for Semiconductors 2.0, ITRS 2.0), 对后摩尔时代微电子器件技术发展路线做了新的定义 [9]. 在 ITRS 2.0 中, 将超越-互补性金属氧化物半导体晶体管 (beyond complementary metal oxide semiconductor, Beyond-CMOS) 器件列为重点研发领域, 希望通过探索新的器件工作原理来实现超高性能和超低功耗. 同时, 异质集成技术受到广泛关注, 一方面利用新材料提高 CMOS 和存储器件的性能, 另一方面将不同功能的智慧器件与 CMOS 单片集成, 以实现功能更丰富的集成电路产品.

二维层状材料是近年来国际学术界和工业界关注的前沿热点, 这类材料层内一般由共价键组成, 层间靠范德瓦耳斯力结合, 单层厚度一般在 1 nm 以下. 目前已知有 500 种以上的二维原子晶体 [10]. 该领域的研究热潮从 2004 年单层石墨烯的成功剥离开始 [11], 由于其特殊的性质与广泛的应用前景, 英国曼彻斯特大学的两位科学家 Geim 与 Novoselov 于 2010 年获得诺贝尔物理学奖. 石墨烯的超高迁移率对于微电子器件来说无疑是一个巨大的研究动力, 但是其零带隙极大地限制了逻辑器件应用. 尽管研究人员发展了多种在石墨烯中打开带隙的方法, 包括石墨烯纳米带 [12]、双层 AB 堆垛 [13]、氢化/氧化石墨烯 [14] 等, 但都无法同时保持

* 国家自然科学基金 (批准号: 61325020, 61521001) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CBA01604, 2015CB351900) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xrwang@nju.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society

高迁移率和高开关比. 目前, 国际主流的观点认为石墨烯不适合做数字逻辑器件, 更适合做模拟射频器件.

近几年, 对于二维逻辑电子器件的研究逐渐由石墨烯过渡到二维半导体材料, 它们具有非零带隙, 解决了石墨烯的最大瓶颈. 其中过渡金属硫化物(transition metal dichalcogenides, TMDC)是由过渡金属(M)以及硫族元素(X)以MX_2为化学组分形成的层状三明治结构[15,16], 单层厚度小于1 nm, 如图1 (a) 所示. 根据硫族元素(通常为S, Se, Te)和过渡金属元素的不同, 存在超过40种不同的材料[17]. 表1展示了常见的TMDC及其物理性质[18], 涵盖了半导体、金属、绝缘体、半金属、超导体等形态[19]. 随着研究的不断深入, 人们还发现了带隙随层数可调控[20]、电子输运各向异性[21]、拓扑奇异性[22]、电荷密度波[23]等奇异物性, 并发展出能谷电子学等新概念[24]. 此外, 多种二维材料可以自由组合形成范德瓦耳斯异质结, 不受传统半导体外延生长晶格匹配的限制. 目前, 科学家已经实现了基于TMDC范德瓦耳斯异质结的隧穿晶体管、光电二极管、光电探测器等原型器件[25]. 由于TMDC的结构和性质有望给微电子技术带来新的变革, 美国国家科学基金会、半导体研究联盟和欧盟都投入了大量的经费, 在材料制备、原型器件与系统集成等方面进行深入研究.

在TMDC中, VI族TMDC和硒化物(MoS_2, WS_2, $MoSe_2$, WSe_2)是半导体材料, 具有1—2 eV的带隙、良好的空气稳定性和工艺兼容性, 并可以由化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)大面积合成, 因此最适合逻辑器件集成(如果没有特殊说明, 下文中的TMDC特指VI族TMDC和硒化物). 利用半导体TMDC作为逻辑晶体管的沟道材料, 有以下3个优势.

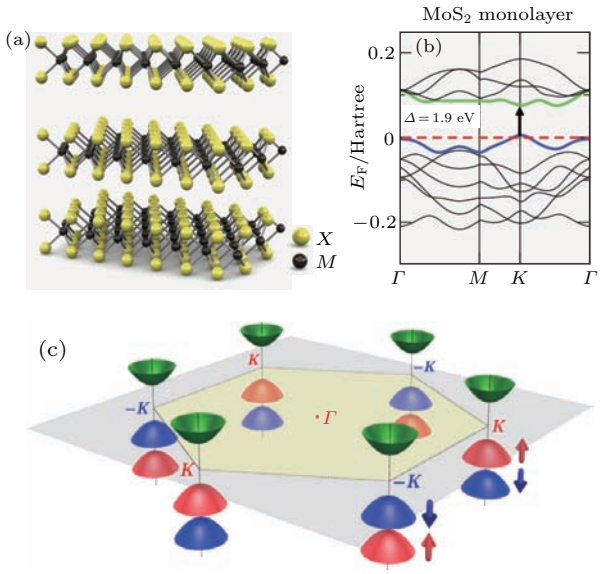


图1 (a) TMDC中, 典型MX_2结构的三维示意图[26]; (b) 单层MoS_2的能带结构示意图[27]; (c) 单层MoS_2的自旋特性[28], 在MoS_2的能带结构中, 在K和K' ($-K$)点, 价带的能谷和相反的自旋轨道分裂

Fig. 1. (a) Three-dimensional schematic representation of a typical MX_2 structure[26], with the chalcogenide atoms (X) in yellow and the metal atoms (M) in grey. (b) Band structures of monolayer MoS_2 calculated at the DFT/PBE level[27]. The horizontal dashed lines indicate the Fermi level. The arrows indicate the fundamental band gap (direct or indirect) for a given system. The top of valence band (blue/dark gray) and bottom of conduction band (green/light gray) are highlighted. (c) Band structure of MoS_2 showing six valleys and opposite spin-orbit splitting of the valence band at the K and $K'(-K)$ points[28]. The red and blue surfaces represent spin-orbit-split valence band maxima, each of which is associated with a particular electron spin. The green surfaces represent the conduction band minima or the valleys.

表1 TMDC材料及其性质的汇总[18]

Table 1. Summary of TMDC material types and their properties[18].

族序数	M	X	性质
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	半导体 (E_g = 0.2—2 eV), 反磁体
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	窄带金属 ($\rho \sim 10^{-4}$ Ω·cm) 或半金属, 超导体, 电荷密度波, 顺磁体, 反铁磁体, 反磁体
6	Mo, W	S, Se, Te	硫化物和硒化物是半导体 ($E_g \sim 1$ eV), 碲化物是半金属 ($\rho \sim 10^{-3}$ Ω·cm), 反磁体
7	Tc, Re	S, Se, Te	窄能带半导体, 反磁体
10	Pd, Pt	S, Se, Te	硫化物和硒化物是半导体 (E_g = 0.4 eV) 和反磁体, 碲化物是金属和顺磁体, $PdTe_2$ 是超导体

注: ρ为平面电阻率.

1) 其超薄的结构可以将载流子限制在界面1 nm的空间内, 在工艺节点继续缩小的情况下有效抑制晶体管的短沟道效应, 降低器件功耗, 有望解决摩尔定律进一步向前发展的最大瓶颈. 理论预测在极限器件尺寸下, 二维晶体管性能将超越硅基器件[29,30]. 2016 年, 加州大学伯克利分校的Ali Javey等在《Science》发表论文, 利用单根碳纳米管作为栅极, 成功实现了具有优异开关性能、栅长为1 nm的MoS_2场效应晶体管(FET), 开关比达到10^6, 亚阈值摆幅为65 mV/dec, 证明MoS_2可以作为器件尺寸缩小的终极沟道材料(如图2 (a)和(b)所示)[31].

2) 表面没有化学悬空键, 在空气和工艺环境下有良好的稳定性, 可以在极限厚度下仍然保持较高的迁移率. 传统的半导体材料随着厚度减小到10 nm以下, 表面态显著增加, 不可避免的表面粗糙度会对载流子产生强烈的散射, 导致迁移率随厚度的6次方迅速降低. 而TMDC即使在单层情况下仍能保持较高的迁移率(如图3所示[32]), 例如单层MoS_2室温下的声子散射理论迁移率为410 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$[33], WS_2, $PtSe_2$材料甚至超过了1000 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$[34], 远高于同等厚度下的硅材料.

3) TMDC器件与目前的硅基微电子技术具有良好的兼容性. 2014年, Chen等[35]报道了一种与硅基CMOS完全兼容的工艺, 将少层MoS_2集成到硅基鳍式场效应晶体管(Fin-FET)和纳米线FET中, 形成Si/MoS_2复合沟道. 2016年, 他们进一步报道了硅基集成的U形MoS_2晶体管. 利用掺杂的Si作为源/漏, 将MoS_2自对准的生长在源漏之间形成沟道. 10 nm栅长的MoS_2 p-MOS器件展现出了优异的性能: 开关比 $> 10^5$, $I_{on} > 150$ μA/μm[36].

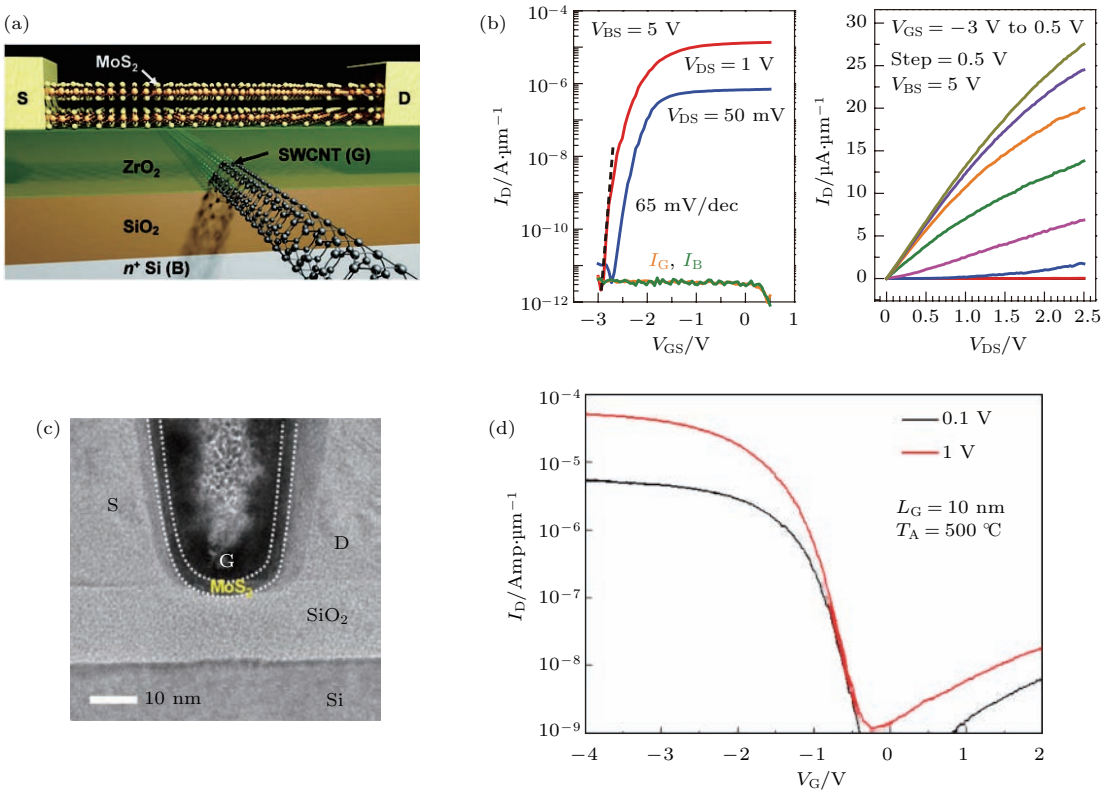


图2 (a) 1 nm栅长MoS_2晶体管的结构示意图和(b) 1 nm栅长MoS_2晶体管的转移曲线和输出曲线[31]; (c), (d) 硅基集成的10 nm U形MoS_2 p-MOS晶体管的透射电子显微镜表征和转移曲线[36]

Fig. 2. (a) Schematic of 1D gated, 2D semiconductor field-effect transistor (1D2D-FET) with a MoS_2 channel and single-walled carbon nanotube (SWCNT) gate. (b) I_D-V_{GS} characteristics of a bilayer MoS_2 channel SWCNT gated FET at V_{BS} = 5 V and V_{DS} = 50 mV and 1 V. The positive V_{BS} voltage electrostatically dopes the extension regions n^+. And I_D-V_{DS} characteristic for the device at V_{BS} = 5 V and varying V_{GS}[31]. (c) Transmission electron microscopy picture shows uniform 4 nm MoS_2 over the S/D side walls and the 10 nm S/D gap. (d) Transfer curve of a 10 nm channel MoS_2 p-MOSFET with $I_{on}/I_{off} > 10^5$[36].

考虑到以上的因素, ITRS对二维材料在高性能低功耗逻辑器件上有着很好的预期. 例如, 单层MoS_2器件完全可以满足2023年ITRS的低功耗逻辑器件目标: 操作电压不高于0.62 V, 栅长小于8.1 nm, 静态电流低于100 nA/μm. 弹道输运下的MoS_2 FET时延可以达到60 fs, 这远远小于ITRS对Si基金属氧化物场效应晶体管半导体(MOSFET)的要求, 更超过了ITRS最低的140 fs的要求[32]. 此外, 单层的半导体TMDC中, 自旋和能谷是锁定的, 能量简并但不等价的两个能谷K和$-K$有着不同的光选择定则[28,37], 这使得可以使用不同偏振的光(σ^+, σ^-)激发不同能谷的载流子, 从而实现对自旋-能谷的调控[19,24,38], 被认为是重要的超越CMOS器件应用.

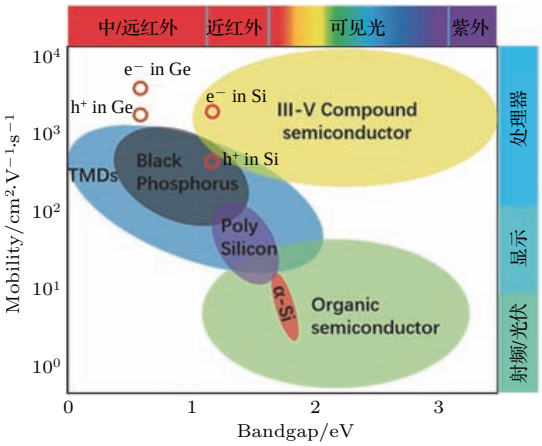


图3 不同半导体的迁移率能带关系图(上边框的色标呈现了从紫外到红外的光谱, 有边框色标呈现了半导体的不同应用)[32]

Fig. 3. Plot of mobility vs bandgap for various semiconductors. The color scale represents the spectrum from ultraviolet to infrared[32].

尽管早在1963年第一个MoS_2薄膜晶体管诞生时, TMDC的半导体性质便已经被发现, 但其在电子器件中的应用一直并未受到重视[39]. 2004年, WSe_2首次被制备成晶体管, 其具备较高载流子迁移率以及双极性的特点, 但同时因为其禁带宽度以及工艺的限制, 开关比偏低[40]. 通过量子输运理论模拟, 洛桑联邦理工学院Radisavljevic和Kis[6]将单层MoS_2双栅器件与3 nm厚体硅器件进行对比, 发现前者漏致势垒降低效应下降52%, 亚阈值摆幅降低13%, 并且能够满足ITRS提出的关于逻辑器件在2023年性能指标. 同时, 在如此极限的条件下, 器件将进入弹道输运, 二维材料中电子和空穴相对质量较大, 因此相对于体硅晶体管具备更大的态密度以及弹道电流. 2011年, 他们利用厚度仅为6.5 Å的单层MoS_2作为沟道, 首次实现了开关比为10^8的FET, 掀起了TMDC的研究热潮[26]. 同年11月份, 他们首次实现了基于单层MoS_2的集成电路, 该电路可以实现反相器的功能, 即当室温电压增益大于1时, 其可以实现从逻辑"1"到逻辑"0"的功能[41]. 2012年, 麻省理工学院Palacios等[42]利用双层MoS_2制作了增强型和耗尽型n-MOS晶体管, 并在此基础上演示了反相器、静态随机存取存储器(static random access memory, SRAM)、五级环形振荡器等逻辑集成器件, 振荡频率最高达到1.6 MHz. 2016年, 维也纳科技大学Mueller等[43]利用CVD MoS_2首次实现了1 bit微型处理器, 该系统由115个晶体管构成, 具有可以执行用户存储在外部存储器的程序、执行逻辑操作以及与周边用户进行通讯等功能, 更重要的是, 其1 bit设计对于多bit数据依旧稳定, 创造了目前利用二维材料制作出最复杂电路的记录.

获得高质量大面积的二维TMDC材料是研究和发展其在微电子学领域应用的前提. 2012年, 阿卜杜拉国王科技大学Li等[44]首次利用MoO_3和硫粉作为反应源, 采用CVD方法在SiO_2衬底上实现单层MoS_2晶体的合成. 随后, 众多研究组致力于大尺寸高质量的晶体生长[44−53], 目前已实现了毫米级单晶以及晶圆级多晶材料的生长. 同时随着生长工艺的不断优化, 基于CVD生长的晶体器件性能也显著提高, 中国科学院物理研究所张广宇等[54]在蓝宝石衬底上生长的单层MoS_2单晶可达350 μm, 其FET室温迁移率达到90 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$. 新加坡国立大学Loh等[55]利用常压CVD方法, 在熔融玻璃上生长出2.5 mm的$MoSe_2$单晶, 其室温场效应迁移率高达95 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$, 是目前CVD MoS_2的最高记录.

目前针对TMDC逻辑器件研究主要集中在载流子输运[32,56]、界面与材料工程[57,58]、电学接触与掺杂[59,60]、逻辑与存储器件以及工艺集成[15,61−63]等领域. 本文针对以上关键问题展开讨论, 介绍一些具有代表性的研究成果, 第二部分以MoS_2为例讨论TMDC中的电子输运性质, 重点关注迁移率及其与表/界面的关系; 第三部分讨论TMDC晶体管的接触, 包括降低接触电阻的主要手段; 第四部分讨论TMDC 存储器件的发展以及逻辑集成; 最后对该领域未来的发展进行展望.

2 TMDC迁移率

尽管TMDC是延伸摩尔定律的重要候选材料, 但最近的研究结果表明, 它们的电子输运受到很多外在因素的限制. 目前报道的实验迁移率都远低于声子散射的理论极限值. 例如, 单层MoS_2和WS_2在室温下的理论声子极限迁移率分别约为410 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$ [33]和1100 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$ [34], 然而, 对于这两种材料而言, 实验记录分别仅能达到150 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$ [64]和80 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$ [65]. 因此, 迁移率问题严重影响了TMDC的器件性能. 经过电子输运的研究发现[32,56,58,63,66,67], 这些外在因素主要包括半导体-电介质界面的库仑杂质、材料声子、氧化物表面光学声子、缺陷和电荷陷阱等(图4), 它们会显著降低载流子的散射自由程, 从而降低迁移率. 在本部分对TMDC的各种散射机理研究进展进行阐述, 以期能够寻找提高TMDC迁移率的方法和思路.

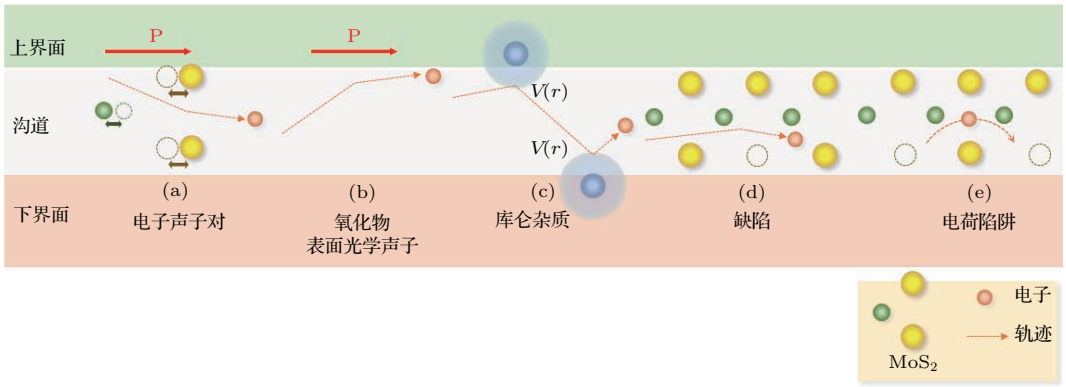


图4 MoS_2器件中的电子散射机理[56] (a) 电子声子对散射; (b) 氧化物表面光学声子散射; (c) 库仑杂质散射; (d) 缺陷散射; (e) 电荷陷阱

Fig. 4. Electron transport mechanism in MoS_2 channel devices[56]: (a) Electron-phonon scattering; (b) remote phonon scattering; (c) coulomb impurity scattering; (d) defection scattering; (e) electron trap.

2.1 散射机理

2.1.1 本征电子-声子散射

在无任何外在散射源的情况下, 材料的迁移率会受限于电子和不同类型晶格声子的相互作用. 本征声子极限迁移率是一个非常重要的概念, 它决定了无任何杂质和缺陷的样品所能实现的最高迁移率, 并且可以作为评价实验样品质量的标尺. 丹麦技术大学Kaasbjerg等[33]发现, 内部声子散射率来源于电子与纵向声学声子、横向声学声子、谷内极化纵向光学声子(Fröhlich acoustic)、谷间极化纵向声子和谷内单极光学声子等五种声子的作用, 相应的动量弛豫速率函数则为这五个相应部分的和. 这些作用的强弱程度会随温度变化: 在100 K以下, 单层MoS_2中的内部声子限制性迁移率主要是由声学声子决定的, 与温度$T^{-1.7}$呈线性关系, 随着温度升高, 载流子与内部声子的作用由光学声子主导, 从而此时声子限制性迁移率与T^{-1}呈线性关系. 在300 K时, 在不考虑库仑杂质散射和表面光学声子散射的情况下, 单层MoS_2中的迁移率能够达到410 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$.

2.1.2 氧化物表面光学声子

在半导体中, 电子可以通过长程库仑作用在周围的电介质材料中激发出声子. 在HfO_2等高κ绝缘体中, 金属-氧原子间的化学键非常容易发生极化, 从而会在接触面上产生一个能够库仑散射的局域极化电场. 在半导体工艺常用的绝缘体(如SiO_2, Al_2O_3, HfO_2等)中, 氧化物表面光学声子所造成的电子非弹性散射会显著地降低MoS_2的迁移率. 如图4(b)所示, 靠近MoS_2材料的电介质提供了对极化振动模式的支持, 那么就会产生氧化物表面光学声子(又名远程光学声子), 这种远程声子散射在晶体硅[68,69]、有机晶体管[70,71]和石墨烯[72,73]器件中均被广泛观测到. 界面处的远程声子散射由界面材料声子模式能量决定, 其声子模式能量越低, 对载流子传输的散射越明显. 一般来说, 随着材料表面场强的增加以及介电常数变大, 其表面光学声子的能量会逐渐降低, 进而导致更加严重的远程界面声子散射. 对于有多重远程声子模式的材料(如六方氮化硼(h-BN)等), 其远程声子散射为几种模式的叠加. 由于载流子屏蔽作用的影响, 远程界面声

子散射主导的迁移率会随着载流子浓度增加逐渐增大. 同时远程界面声子表现出极强的温度依赖性, 其散射会随温度升高快速增强, 导致迁移率快速下降, 因此远程界面声子散射是器件高温主要散射源之一. 此外, 对于高κ双栅结构器件, 由于新界面引入, 其远程界面声子散射会变得更加严重[32].

2.1.3 库仑杂质散射

在二维系统中, 由于载流子都分布在表面, 其传输会严重受分布在沟道和介质界面上的带电杂质散射, 每个带电杂质会产生一个长程库仑势场. 图4 (c)形象地表明了位于沟道界面上下表面的两个带电杂质所产生的散射势. 实验证明, 在晶体硅FET[74]、石墨烯[75]、单层MoS_2[76]中, 带电杂质都是影响迁移率的主要因素之一. 在硅晶体管中, 带电杂质主要来自于残存的金属离子和沟道介质界面上不饱和成键的硅原子. 而在TMDC中, 带电杂质的来源还包括器件制作过程中吸附的气体分子, 化学物质残留、缺陷以及氧化物的表面电荷等. 在同样载流子浓度的情况下, 采用例如HfO_2的高κ栅介质层, 能够提高电子迁移率, 正是因为对于库仑散射的介电屏蔽效应. 德克萨斯大学达拉斯分校Ong和Fischetti[76]建立了电荷杂质散射模型, 计算了在高κ氧化物顶栅结构中, 单层MoS_2在不同温度和电子浓度下的库仑杂质限制迁移率. 他们发现, 引入高κ氧化物顶栅后, 室温迁移率可以提升数倍, 并解释了实验上的结果[6,40,77]. 由于极化屏蔽作用依赖于温度, 单层MoS_2的库仑杂质限制迁移率会随着温度的增加而降低. 随后, 南京大学王欣然等[32]通过实验和理论研究发现, 高载流子浓度对于库仑杂质也同样起到屏蔽效应, 当载流子浓度从10^{12} cm^{-2}提高到10^{13} cm^{-2}时, 迁移率也随着上升, 同时他们还发现, 相应的库仑杂质限制迁移率会受温度变化的影响[32].

2.1.4 缺陷散射

各种方式制备的TMDC都不可避免地存在空位(图4 (d))、晶界[78−82]等各种结构缺陷. 例如CVD方法生长出来的MoS_2样品, 其硫原子空缺密度能够达到$(1.2\pm0.4)\times10^{13}$ cm^{-2}, 密度高达0.4%. 这些缺陷会产生高度局域化的带间电子态或者带尾, 从而影响TMDC的电子运输[83−86]. 有大量的理论计算和实验研究了MoS_2的缺陷对能带结构和性质的影响, 例如MoS_2中的硫原子空位在石油化学中可以被用来催化去硫[83,84]以及加速水分解[85,86]. 南京大学王欣然等[79]发现硫空位缺陷导致在低载流子浓度下MoS_2电荷跃迁输运, 是导致低迁移率的重要原因. 除了硫原子缺陷外, 晶界缺陷也在样品中广泛存在. 哥伦比亚大学van der Zande等[50]研究了室温下机械剥离MoS_2以及CVD合成MoS_2样品的迁移率, 比较发现了器件的表现既取决于晶界的类型, 也取决其与电流运输的相对方向.

2.1.5 电荷陷阱与金属-绝缘体相变

电子输运中的俘获效应在硅、有机材料等体相材料中被广泛研究, 在二维TMDC中其也是影响载流子迁移率的重要因素之一. 如图4 (e)所示, 晶格缺陷、化学吸附、悬挂键以及电介质衬底的粗糙界面都会成为电荷俘获源. IBM研究中心Zhu等[87]测试了单层CVD MoS_2晶体管的电容和ac电导, 通过拟合实验数据, 首次实现了对MoS_2晶体管电荷陷阱进行定量分析. 他们通过实现发现在MoS_2禁带中间存在两种不同类型的电荷陷阱, 并且根据其在带间位置命名出“B”和“M”类型电子陷阱. 同时他们发现量子类型的陷阱在带间均以高斯分布的形式存在.

为了定量理解MoS_2中的电荷陷阱对电子输运的影响, 南京大学王欣然等[32]发展了一个用来解释载流子浓度减少的模型, 并计算了有效的载流子迁移率. 假定电荷陷阱是在禁带中以单边高斯分布的形式存在, 其载流子浓度n可以通过分布函数计算:

$$n = N_0\int_0^{+\infty}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{(E-E_\mathrm{F})/(k_\mathrm{B}T)}+1} + \frac{N_\mathrm{tr}}{\Delta E_\mathrm{tr}}\int_{-\Delta E_\mathrm{tr}}^{0}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{e}^{(E-E_\mathrm{F})/(k_\mathrm{B}T)}+1},$$

其中, N_0为外延态密度, N_tr为电荷陷阱总密度; ΔE_tr, E_F, k_B和T分别为特征宽度、费米能级、玻尔兹曼常数和温度; 等号右边第一项为扩展态决定的电子浓度, 第二项为电荷陷阱决定的电子浓度. 本质上, 电荷陷阱通过减少传输电子的数量来降低迁移率. 简单而言, 被俘获的电子只能通过跳跃式来进行传输, 这种方式效率非常低, 对于电导率的贡献可忽略不计, 因此有效迁移率μ_eff就等于导电的电子乘以能带迁移率:

$$\mu_\mathrm{eff} = \mu_0\frac{\partial n_\mathrm{c}}{\partial n},$$

这个模型在高载流子浓度的情况下与实验结果符合得较好, 原因是此时被俘获的电子浓度只占总数的很小一部分, 而在低载流子浓度下, 电子跃迁输运占主导.

2.2 界面工程

鉴于单层TMDC的超薄属性, 界面在TMDC电子输运中具有非常关键的作用. 衬底上的悬挂键、粗糙的表面和吸附物都会带来库仑杂质和电荷陷阱. 对于单层TMDC, 其电子在垂直平面方向不能发生极化和屏蔽外电场, 因此, 它们容易受到界面库仑杂质的影响. 比较常用的界面工程方法包括界面钝化、高κ介质和h-BN包裹.

自组装单分子层(self-assembled monolayers, SAM)被广泛地用于界面钝化, 减少氧化物衬底的库仑杂质[88–91]. 由于末端基团不同, SAM的种类非常多, 有些SAM还具有掺杂效果. 例如, 十八烷基三甲氧基硅烷(OTMS)处理氧化硅衬底, 可以有效降低库仑杂质密度, 使得石墨烯室温迁移率增加到47000 $\mathrm{cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$ [91]. 哈尔滨工业大学甄良等[92]研究了不同端基的SAM分子对MoS_2的掺杂效应, 结果表明因为SAM分子与MoS_2之间的电荷转移, 具有—CF_3和—NH_2端基的SAM分子分别具有空穴施主和电子施主的作用. 莱斯大学Lou等[93]利用带有硫氢基的SAM处理SiO_2衬底, 使得MoS_2的室温迁移率提高了六倍, 高达18 $\mathrm{cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$. 性能提升的原因在于界面电荷转移和分子极化, 降低了缺陷密度, 抑制了远程声子散射. 南京大学王欣然等[78]发展了一种双面(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷(MPS)处理的方法, 通过溶液SAM手段对SiO_2衬底处理, 贴上机械剥离MoS_2, MPS包裹和热学退火, 不但可以钝化衬底界面, 而且可以同时修复MoS_2的S空位缺陷. 他们制作的单层MOS_2晶体管室温迁移率提升至80 $\mathrm{cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$, 低温迁移率提升至300 $\mathrm{cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$ (图5). 利用模型分析发现, 器件中库仑杂质密度和电荷陷阱密度降为$N_{\mathrm{CI}}=0.71\times10^{12}$ $\mathrm{cm^{-2}}$和$N_{\mathrm{tr}}=5.2\times10^{12}$ $\mathrm{cm^{-2}}$, 这是所有SAM处理中最低的.

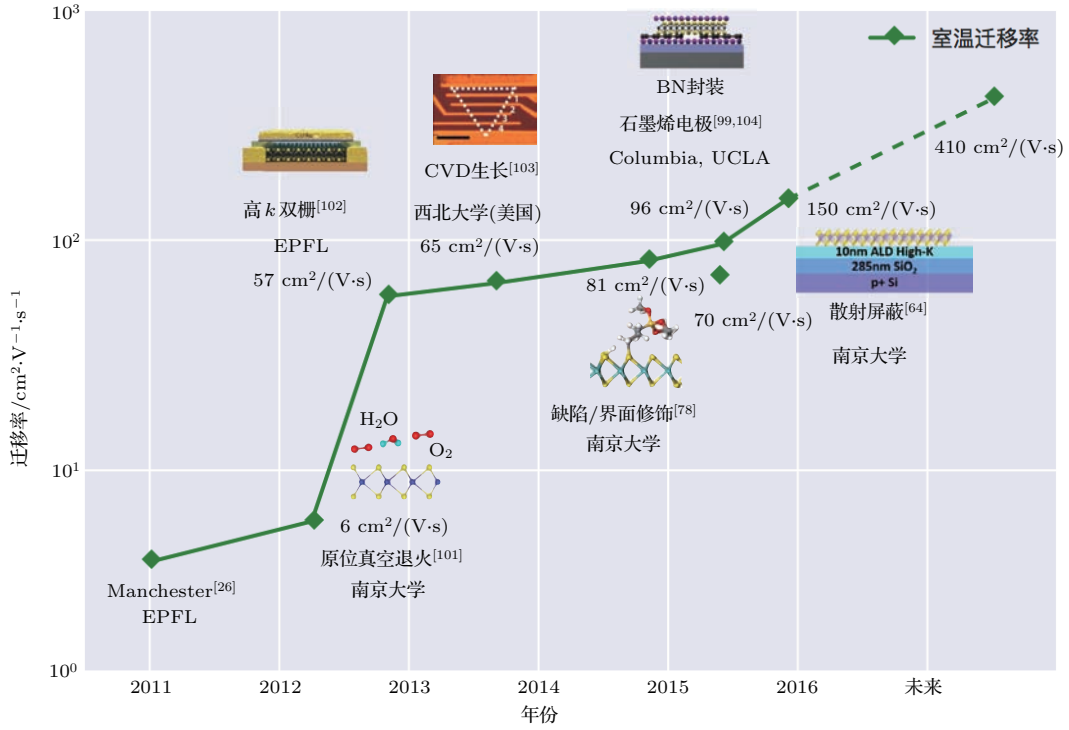


图5 近几年关于室温下单层MoS_2 FET迁移率的进展[26,64,78,99,101–104]

Fig. 5. Recent progress on the mobility of monolayer MoS_2 FET at room temperature[26,64,78,99,101–104].

使用高κ介质衬底取代SiO_2的动机在于其可以通过介电屏蔽效应抑制库仑杂质散射. 南京大学王欣然等[64]通过在SiO_2上沉积薄层(10 nm) HfO_2或Al_2O_3, 比较不同衬底的晶体管性能(使用双面MPS处理的MoS_2作为沟道), 研究并验证了该理论. 相比顶栅结构, 这个方法不会引入额外

的库仑杂质和电荷陷阱, 在高载流子浓度下, 迁移率会随着介电常数的增大而提高. 在HfO_2衬底上, MoS_2室温迁移率高达150 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$, 创造了目前为止单层$MoS_2$最高室温迁移率的记录(图5). 然而, 使用高$\kappa$衬底的弊端在于增加了表面光学声子散射. 模型分析表明, 当库仑杂质密度低于0.3×10^{12} cm^{-2}时, 使用高κ衬底不再有优势. 因而, 最好的方式是使用具有低库仑杂质密度和低κ衬底, 例如h-BN.

众所周知, h-BN具有非常干净的界面, 对于众多二维材料而言, 是一种非常理想的衬底[94]. h-BN包裹的石墨烯器件展现出140000 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$的超高迁移率和许多新奇的量子现象[16,95–98]. 因此, h-BN包裹被期望可以降低TMDC中的库仑杂质和电荷陷阱. 对于仅在顶部覆盖h-BN的MoS_2而言, 室温迁移率提升至60 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$, 低温迁移率提升至280 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$[99]. 此外, 加州大学洛杉矶分校段镶锋等[99]利用双面h-BN包裹和石墨烯接触相结合, 低温迁移率超过1000 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$. 2015年, 哥伦比亚大学Hone等[95]也利用相同结构, 制作了多层MoS_2的霍尔器件, 实现了超高的低温霍尔迁移率(34000 $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$), 并且首次观察了$MoS_2$中的Shubnikov-de Haas (SdH)振荡效应. 香港科技大学王宁等[100]研究了h-BN衬底上的单层MoS_2, 发现能带诱导输运和陷阱诱导输运的临界载流子浓度约为1.0×10^{13} cm^{-2}, 与我们的模型结果一致. 尽管如此, 双面h-BN包裹的MoS_2样品, 其库仑杂质密度仍然比同样结构的石墨烯高出3个数量级, 这表明库仑杂质部分来源于MoS_2本身的缺陷和吸附. 然而, 对于库仑杂质和电荷陷阱最准确的微观起源仍然是不清楚的, 需要继续深入研究. 最后, 需要指出的是, h-BN包裹是研究TMDC本征性质最好的手段, 但是大规模的器件应用仍十分困难.

2.3 单层MoS_2迁移率模型

虽然前面分析了TMDC中的各种散射机理, 但事实上利用不同方法制作的TMDC晶体管, 电学数据(包括转移、输出曲线、迁移率随温度和载流子浓度变化等)差异很大, 这里面包含了非常丰富的信息, 通常容易被忽视. 如果能建立一个完整的理论模型, 从器件的电学数据入手, 对电子散射机理进行分析, 准确提取微观参数, 将会指导器件性能的进一步提高. 南京大学王欣然与新加坡IHPC张刚等基于本文2.1节的内容, 发展了单层MoS_2迁移率模型:

$$\begin{aligned}\mu_0(n,T)^{-1} &= \{[\mu_{\rm SO}(n,T)^{-1}+\mu_{\rm ph}(T)^{-1}]\\ &\quad+\mu_{\rm CI}(n,T)^{-1}\}+\mu_{\rm D}^{-1},\\ \sigma(n,T) &= en_{\rm c}(n,T)\mu_0(n,T),\\ \mu_{\rm eff}(n,T) &= \mu_0(n,T)[\partial n_{\rm c}(n,T)/\partial n],\end{aligned}$$

其中μ_0为电子迁移率; $\mu_{\rm SO}$, $\mu_{\rm ph}$, $\mu_{\rm CI}$和$\mu_{\rm D}$分别为表面光学声子、固有声子、库仑杂质和缺陷限制下的迁移率; σ为电导率; e为元电荷; $n_{\rm c}$为扩展态决定的载流子浓度; $\mu_{\rm eff}$为有效迁移率.

利用该模型可以对文献中不同工艺制备的单层MoS_2晶体管数据(迁移率随温度/载流子浓度的变化)进行分析, 定量提取带电杂质、电荷陷阱浓度等重要微观参数, 并实现各种结构晶体管的横向对比[32]. 图6展示了利用迁移率模型对典型的高性能HfO_2/SiO_2衬底单层MoS_2晶体管的分析. 从转移曲线(图6(b))可见, 在载流子浓度约为$n_0=C_{\rm g}V_{\rm g}=5.3\times10^{12}$ cm^{-2}时, 不同温度下的曲线存在交叠. 当载流子浓度n大于n_0的情况下, 电导率会随着温度单调增加, 相应地表现为绝缘体的导电特性; 反之则电导率会单调下降, 表现为金属的导电特性. 研究发现, 这是陷阱诱导的金属-绝缘体转变的标志. 通过对比各种散射机理, 发现在低带电杂质和高载流子浓度的情况下, 由于屏蔽效应有效抑制了库仑散射, 器件在高于200 K时的迁移率主要由声子散射主导, 随着温度降低, 声子散射影响迅速减弱, 器件进入库仑散射主导区间. 随着载流子浓度降低, 载流子屏蔽效应减弱, 器件迁移率下降, 并且在整个变温区间内其均由声子散射/库仑散射/短程散射等多重散射机理主导. 当载流子浓度接近或低于电荷陷阱的浓度, 大部分或全部电子填充在带间局域态, 局域化的电子在各个局域化的电荷中心以跃迁形式传输, 其输运行为则表现出电荷陷阱主导的跃迁行为, 其迁移率在低温下表现出明显的下降趋势, 器件则表现出明显的绝缘体特性.

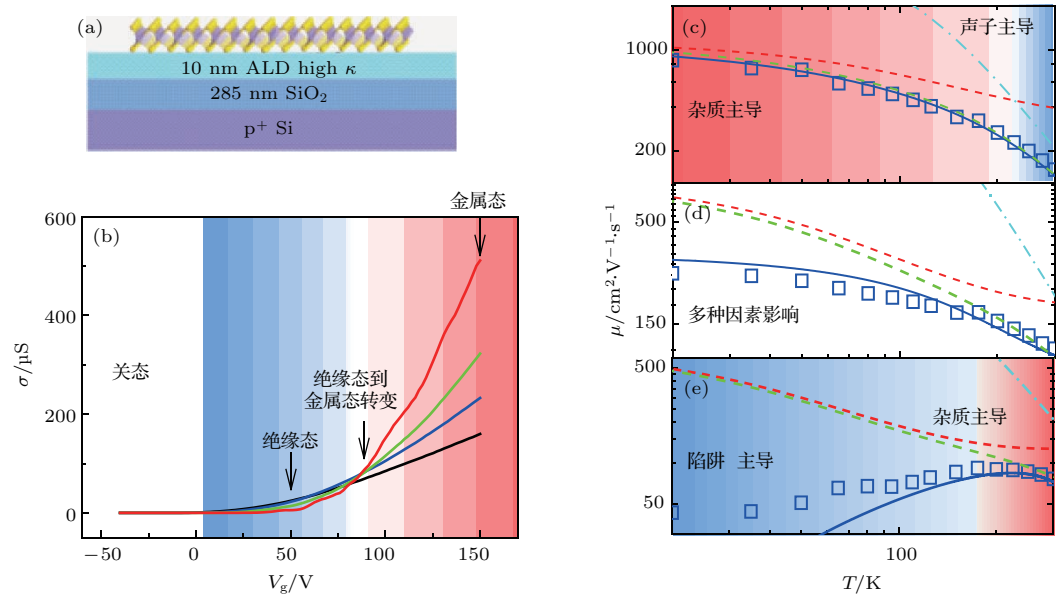


图 6 典型 HfO_2/SiO_2 衬底的 MoS_2 晶体管的分析 [32] (a) 器件结构; (b) 四探针法测得不同温度下器件电导率随栅压的变化; (c)—(e) 不同载流子浓度 ($n = 1.0 \times 10^{13}$ cm^{-2}, 5.6×10^{12} cm^{-2}, 5.6×10^{12} cm^{-2}) 下的迁移率温度变化曲线

Fig. 6. Analysis of typical HfO_2/SiO_2 Substrate MoS_2 MOSFET [32]: (a) Device structure; (b) four-probe conductivity as a function of V_g; (c)–(e) field-effect mobility as a function of temperature under $n = 1.0 \times 10^{13}$ cm^{-2}, 5.6×10^{12} cm^{-2}, and 5.6×10^{12} cm^{-2}.

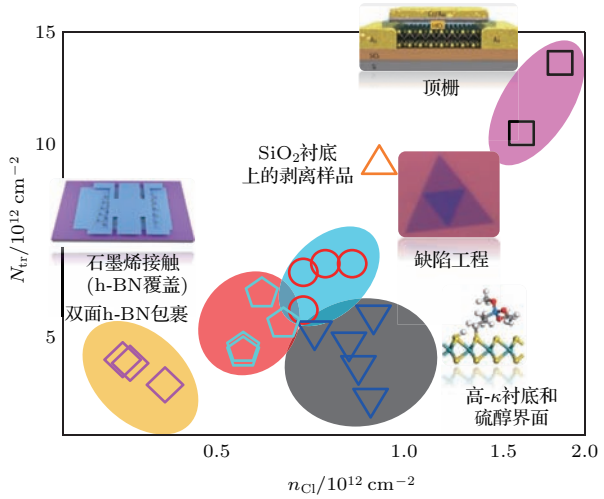


图 7 高性能单层 MoS_2 晶体管的库仑杂质浓度和电荷陷阱浓度的相图 [32]

Fig. 7. Phase diagram for the coulomb impurities and charge traps in the high-performance FETs from literature [32].

我们利用模型分析了文献中报道的数据 (图 7), 得到了以下结论: 1) 制作顶栅晶体管可以显著提高载流子浓度, 但是顶栅工艺会导致杂质与陷阱浓度增大; 2) 界面修饰和高 κ 介质可以降低杂质和陷阱浓度, 结合介电屏蔽作用, 有效提高了 MoS_2 晶体管迁移率; 3) 双面 h-BN 包裹的器件库仑杂质和电荷陷阱密度已分别降低至 $(0.3—0.4) \times 10^{12}$ cm^{-2} 和 $(4.0—4.6) \times 10^{12}$ cm^{-2}, 是目前报道最干净的界面. 该模型对 TMDC 具有普适性, 只需要修改有效质量、介电常数、声子能量等材料的本征参数, 就可以用于其他 TMDC 的晶体管数据分析. 该工作表明, TMDC 的迁移率不仅仅是一个数字指标, 背后蕴藏了更丰富的物理内涵. 通过对数据的细致分析, 可以揭示 TMDC 的电子散射机理, 并指导器件性能继续向前发展.

3 TMDC 电学接触

FET 的总电阻由接触电阻 (R_c)+沟道电阻 (R_{ch}) 两部分组成. TMDC 由于表面没有化学键, 无法与金属成键, 因此肖特基势垒较高, 载流子注入效率低, 接触电阻一般比硅基 MOSFET 高一个数量级以上, 尤其在短沟道条件下成为限制器件电流的主要因素. 因此, 降低接触电阻是提升 TMDC 晶体管性能的另一个关键问题. 在过去几年中, 研究人员发展了多种方法有效地降低了接触电阻, 主要包括金属-TMDC, 石墨烯-TMDC, TMDC 相变接触和隧穿接触 (图 8). 本部分从这四个方面介绍目前 TMDC 晶体管电学接触的研究进展.

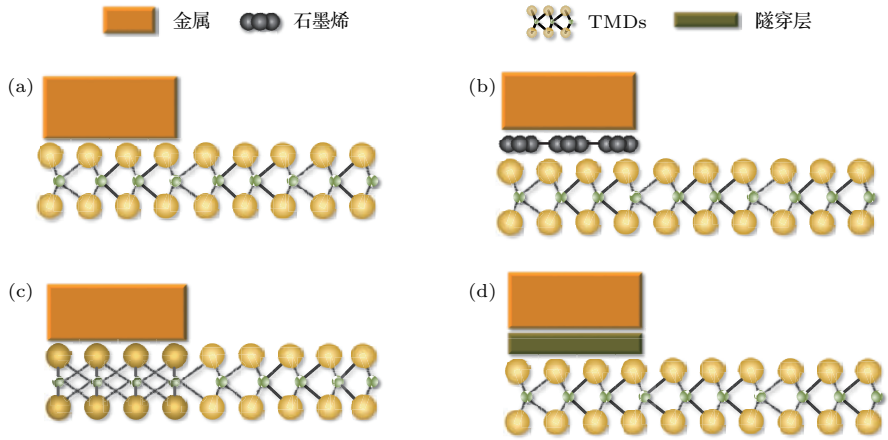


图 8 二维半导体 TMDC 晶体管的电学接触类型 (a) 金属-半导体接触; (b) 石墨烯接触; (c) 相变接触; (d) 隧穿接触

Fig. 8. Electrical contact types of two-dimensional semiconductor TMDC transistor: (a) Metal-semiconductor contact; (b) graphene contact; (c) phase transition contact; (d) tunneling contact.

3.1 金属-TMDC 接触

典型的金属-单层 TMDC 接触电阻在 1—100 kΩ·μm 量级, 比硅基 CMOS 器件的接触电阻 (0.1 kΩ·μm) 高出 1—3 个数量级. 一般来说, 降低金属-TMDC 接触电阻的方法分为两类: 一是改变接触电极金属的种类, 使其功函数与沟道材料的功函数相近, 降低界面的接触电阻; 二是掺杂沟道材料, 改变沟道材料的载流子密度, 改善界面的接触电阻. 本部分将从这两个方面, 系统阐述科学家在降低接触电阻方面的最新进展.

3.1.1 不同金属对接触的影响

根据肖特基势垒的理论, 高/低功函数金属可以与 p/n 型半导体之间形成很小的肖特基势垒, 从而降低接触电阻. 2012 年, 普渡大学 Das 等 [105] 在实验上研究了不同金属 (Pt, Ni, Sc 和 Ti) 作为接触电极时 MoS_2 器件性能的差异, 发现对于 n 型 MoS_2 器件, 使用低功函数的金属 Sc 能够实现较高性能的电子注入和较低的接触电阻. 同年, 密歇根州立大学 Tománek 等 [106] 通过 *ab initio* 密度泛函理论对金属-单层 MoS_2 接触区域的电子结构、键合和几何构型进行了理论研究, 发现 Au-MoS_2 界面存在很大的隧穿势垒和很低的电子注入效率; 而 Ti-MoS_2 界面可以形成低阻值的欧姆接触, 但根据肖特基理论, 二者之间的肖特基势垒较大 (约为 0.3 eV). 2013 年, 加州大学圣巴巴拉分校 Banerjee 等 [107] 利用 Ti 做电极, 在多层 MoS_2 晶体管上测得实际接触电阻为 0.8 kΩ·μm, 发现造成这种低阻值的原因是 Ti 与 MoS_2 之间的边缘接触增加了电极与沟道之间的电子注入效率. 2014 年, 该团队又考虑到金属-TMDC 间的范德瓦耳斯相互作用, 通过 *ab initio* 密度泛函理论对金属-单层 TMDC 材料的接触进行了系统的研究, 利用隧穿势垒 (金属-TMDC 界面的范德瓦耳斯能隙)、肖特基势垒 (金属-TMDC 界面的费米面差异) 和轨道重叠 (金属-TMDC 界面的电子云重叠) 三个指标, 系统评估了不同金属与单层 MoS_2 的界面接触 [108,109]. 他们发现金属 Ti 和 Mo 可以与单层 MoS_2 形成欧姆接触, 前者是源于 Ti-MoS_2 界面具有很小的隧穿势垒, 提高了电子注入效率; 后者是因为 Mo-MoS_2 接触界面具有更高的晶格匹配度, 从而具有更高的电子注入效率. 随后在实验上, 该团队测得 MoS_2-Ti 和 MoS_2-Mo 之间的接触电阻分别为 1.3 kΩ·μm [110] 和 2 kΩ·μm [111].

3.1.2 掺杂对接触的影响

重掺杂会使得肖特基势垒宽度降低, 金属-半导体接触的电流以隧穿的方式得到极大提升. 对于传统的半导体, 掺杂可以通过杂质扩散或者离子注入的方式进行精确操控, 而对于二维 TMDC 半导体材料, 其特有的表面没有悬挂键和原子级的厚度等特性, 因此必须寻找新的掺杂方法.

2014 年, 普渡大学 Ye 等 [112] 提出了一种将 MoS_2 薄片浸泡在二氯乙烷 (DCE), 以实现 n 型氯掺杂二维 TMDC 材料的方法. 掺杂后, 氯原子占据了 MoS_2 和 WS_2 中的硫原子空位, 使得费米能级上移, 肖特基势垒降低, Ni-WS_2 和 Ni-MoS_2 体系的接触电阻得到有效的降低, 分别为 0.7 kΩ · μm 和 0.5 kΩ · μm. 由于 MoS_2 和 WS_2 存在很多的硫原

子空位, 相应氯原子的掺杂浓度很高, 多层WS_2和MoS_2在零栅压下可以达到6.0×10^{11} cm^{-2}和9.2×10^{12} cm^{-2}的高掺杂密度.

表面电荷传输掺杂是指利用二维半导体材料具有极大的表面积特性, 去吸附更多的小分子, 进而改变半导体的载流子浓度的掺杂方法. 2012年, 加州大学伯克利分校Javey等[113]提出了对二维半导体TMDC运用表面吸附掺杂的方法, 对二维半导体TMDC材料实现了有效掺杂, 降低了接触电阻. 目前, 对二维半导体TMDC实现表面电荷传输掺杂的报道有很多[113−117]. 2014年, 该团队利用联苄吡啶(benzyl viologen, BV), 作为表面电荷传输施主, 实现了对MoS_2的有效n型掺杂[117]. 研究发现, 使用Ni/Au电极制作的5 nm MoS_2 FET, 掺杂前器件的接触电阻为3.3 kΩ·μm, 掺杂后接触电阻降为1.1 kΩ·μm. 并且, 这种掺杂方法具有空气稳定、不退化的特性. 此外, 可以通过浸泡甲苯试剂, 消除掺杂的影响.

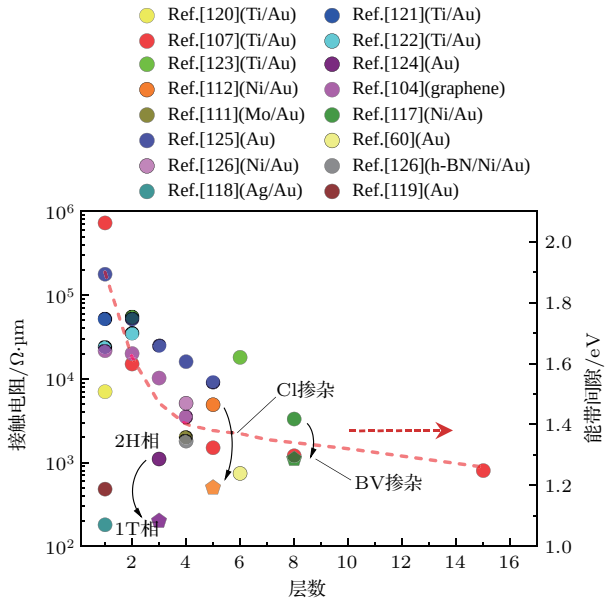


图9 MoS_2晶体管降低接触电阻的记录汇总, 即接触电阻、光学能隙与层数的关系[60,104,107,111,112,117−126]

Fig. 9. Recording summary of reducing the contact resistance about the MoS_2 transistor, and contact resistance as a function of the number of atomic layers in several studies on MoS_2[60,104,107,111,112,117−126].

2015年, 德克萨斯大学奥斯汀分校Rai等[118]证明了高κ介电质氧化物可以作为有效的n型电荷转移掺杂剂实现对单层MoS_2的掺杂. 他们利用ATO (amorphous titanium suboxide)作为高κ掺杂剂, 通过旋涂ATO薄膜的方法, 对单层MoS_2进行了n型掺杂, 使用Ag/Au电极制作了单层MoS_2晶体管. ATO的有效掺杂使得接触电阻低至约180 Ω·μm, 室温迁移率提高至102 cm^2·V^{-1}·s^{-1}. 通过理论计算发现, ATO掺杂是一种以界面氧空位调制的掺杂方式. ATO掺杂不仅可以改善接触, 有效降低肖特基势垒, 而且作为一种高κ介电材料, 可以有效屏蔽库仑杂质散射, 抑制表面光学声子散射, 使得MoS_2晶体管的性能得到极大的提升. 随后, 2017年, 斯坦福大学Pop等[119]通过在单层MoS_2晶体管的沟道表面沉积一层不饱和氧化铝AlO_x的方式, 对MoS_2进行了n型掺杂, 使得接触电阻降低至480 Ω·μm, 开态电流密度提高至700 μA/μm. 图9展示了接触电阻、光学能隙与层数的关系.

3.2 相变接触

相变接触是指将二维材料的多个相用于器件的不同部分: 半导体相用作沟道, 金属相用作电极, 两相之间通过化学键相连, 可以实现无缝接触的一种接触方式(图8(b)). 相变接触界面没有范德瓦耳斯能隙, 具有原子级的接触边界, 可以实现载流子的高效注入. 罗格斯大学Chhowalla等[123]首先发现可以对半导体2H相MoS_2纳米片进行局域化诱导相变, 使得部分区域变为金属1T相MoS_2. 他们将金属1T相作为电极, 半导体2H相作为沟道材料, 制作出无缝接触的MoS_2 FET[127]. 测试表明其接触电阻在零栅压下为200—300 Ω·μm, 主要来自于金属1T相和半导体2T相之间原子级的明显界面, 这也是目前报道最低的接触电阻之一. 相变接触对于未来发展TMDC材料的集成设计提供了一个很好的思路, 但目前诱导相变的手段是通过溶液处理的方法实施的, 精准度较低, 制备出的器件性能不稳定. 发展出无损相变诱变的手段将成为降低接触电阻的一个重要方向.

3.3 石墨烯-TMDC接触

石墨烯-TMDC接触是指用石墨烯作电极, TMDC作沟道材料形成的一种接触(图8(c)). 石墨烯是一种具有超高迁移率的半金属, 与TMDC可以实现原子级的接触界面; 并且石墨烯具有零带隙, 其功函数可以被栅压调控, 有效地降低肖特基势垒. 2015年, 加州大学洛杉矶分校段镶锋

等[99]利用石墨烯做电极, 实现了MoS_2的欧姆接触. 实验表明, 在合适的栅压控制下, 石墨烯和MoS_2可以形成良好的接触, 其实现了在超低温(低于19 K)下真正的零势垒和线性输出特性. 并且, 得益于极小的接触势垒, 他们的MoS_2-FET实现了1300 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$的低温场效应迁移率. 为了减少$MoS_2$外在的散射机理影响, 改善器件的界面接触, 哥伦比亚大学Hone等[95]提出了一种范德瓦耳斯异质结器件, 该器件将MoS_2层包裹在两层h-BN内, 用石墨烯做电极, 制作成霍尔器件. 磁输运测试结果显示, 六层MoS_2器件在低温下创造了高达34000 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$的霍尔迁移率记录, 证实了之前的低温特性现象是由外在的界面杂质所影响的, 排除了MoS_2固有体相缺陷的影响. 之后, 他们又利用该结构制作了双栅FET, 研究表明, 其具有高质量的电学接触, 室温下两端载流子迁移率在33—151 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$, 亚阈值摆幅为80 mV/dec[128].

随后, 新加坡国立大学Thong等[129,130]利用干法转移方法和金属催化石墨烯处理过程, 在MoS_2上制备了镍刻蚀石墨烯电极, 这种镍刻蚀石墨烯电极和MoS_2仅有约200 $\Omega\cdot\mu m$的接触电阻. 相比纯镍电极, 接触电阻降低了两个数量级, 这是由于镍石墨烯电极具有很低的功函数, 并且被处理的石墨烯存在zigzag边缘, 增强了石墨烯和镍之间的隧穿效率. 2014年, 韦恩州立大学Zhou 等[131]在WSe_2上覆盖h-BN, 制造了以石墨烯为源漏电极, 离子液为顶栅的FET. 使用超大电双层电容的离子液, 极大地扩展了石墨烯功函数的可调范围. 多层WSe_2晶体管的接触电阻低于2 $k\Omega\cdot\mu m$. 由于石墨烯的功函数靠近WSe_2的能隙中间位置, 因此, 石墨烯-WSe_2界面的肖特基势垒不能被有效消除. 2016 年, 他们又提出了一种用掺杂TMDC材料作源漏电极, 降低接触电阻的概念[132]. 他们利用p型掺杂的$WSe_2(Nb_{0.005}W_{0.995}Se_2)$作为源漏电极, h-BN作为保护层, 制作的多层$WSe_2$ FET, 接触电阻低至0.3 $k\Omega\cdot\mu m$, 开关比大于10^9, 饱和电流密度高达320 $\mu A/\mu m$.

3.4 隧穿接触

当将一层超薄绝缘层插入金属与二维TMDC之间的接触界面, 便形成了金属-绝缘体-半导体(metal insulator semiconductor, MIS)结构(图8 (d)), 可以降低TMDC接触电阻. 最初, MIS结构中的薄绝缘层使用的是MgO[133]和TiO_2[134], 实验结果表明插入的绝缘层可以有效降低肖特基势垒高度, 但未量化研究接触电阻. 2016年, 斯坦福大学Wong等[135]用Ta_2O_5作为隧穿层, 制作了CVD MoS_2-Ta_2O_5-Ti/Au的MIS结构器件. 通过对绝缘层的厚度优化分析, 发现当Ta_2O_5为1.5 nm时, 金属与CVD-MoS_2接触的肖特基势垒降低至29 meV. 然而, 直接在无表面悬挂键的MoS_2表面进行原子层沉积, 通常会形成比较大的孤立岛, 具有很大的界面粗糙度. 同年, 武汉大学廖蕾等[126]利用CVD h-BN作为隧穿绝缘层, 降低肖特基势垒高度, 改善金属-MoS_2的接触电阻. 1—2层h-BN具有原子级的超薄厚度, 仅产生很小的隧穿电阻, 极大地降低了肖特基势垒高度. 在金属-MoS_2接触界面插入超薄h-BN层后, 肖特基势垒高度由原来的158 meV降低至32 meV, 接触电阻从5.2 $k\Omega\cdot\mu m$降低至1.8 $k\Omega\cdot\mu m$. 由于隧穿接触的优化, MoS_2 FET可以在室温下具有73 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$的场效应迁移率和330 $\mu A/\mu m$的输出电流, 在77 K温度下, 迁移率和输出电流分别提高至321.4 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$和572 $\mu A/\mu m$. 随后, 2017年, 哥伦比亚大学Hone等[136]制作机械剥离的单层h-BN包裹单层MoS_2的三明治结构, 利用金属Co作为电极, 实现了低温的欧姆接触. h-BN不仅作为隧穿绝缘层降低了界面的肖特基势垒, 而且调制了金属电极Co的功函数, 使得接触界面的接触得到极大的改善, 在20 K的低温环境下, 在载流子浓度为$5.3\times10^{12}/cm^2$接触电阻约为3 $k\Omega\cdot\mu m$, 提取的肖特基势垒为16 meV. 良好的接触使得他们在更低的载流子浓度下观察到了单层MoS_2的SdH 振荡, 为研究单层MoS_2的固有性质提供了不可多得的平台.

4 TMDC材料的逻辑集成器件与电路

与石墨烯相比, TMDC具有更广的可调禁带宽度, 并且单层MoS_2, WS_2都是直接带隙半导体, 因此在逻辑集成器件和光电器件领域具有巨大的应用潜力. 研制基于新材料且与传统半导体产业相兼容的器件结构与工艺, 就成为打破硅基器件极限的一个主要思路. 本部分简单介绍TMDC逻辑集成器件方面的进展.

4.1 逻辑集成电路

逻辑电路的性能和单芯片的集成度是发展微电子学的重要指标. 因此, 研究TMDC在逻辑电路和器件集成方面的应用是十分有必要的. 经过研究者的不断努力, 基于二维TMDC的直接耦合场效应晶体管逻辑电路(direct coupled field effect transistor logic, DCFL)[41,42,137,138]和CMOS逻辑电路[139−142]已经取得一些突破.

4.1.1 DCFL逻辑电路

2011年, 洛桑联邦理工学院Kis等[41]首次利用二维MoS_2晶体管实现了反相逻辑电路. 该电路由两个MoS_2晶体管组成, 具有良好的信号放大能力并能够实现一些基本的逻辑操作, 图10(a)展示了器件的基本结构及其电压传输曲线和增益曲线. 由于基于MoS_2的p-MOSFET的制作工艺尚不成熟, 该逻辑电路由两个基于二维MoS_2的n-MOSFET组成, 即所谓的DCFL电路. 图10(a)的

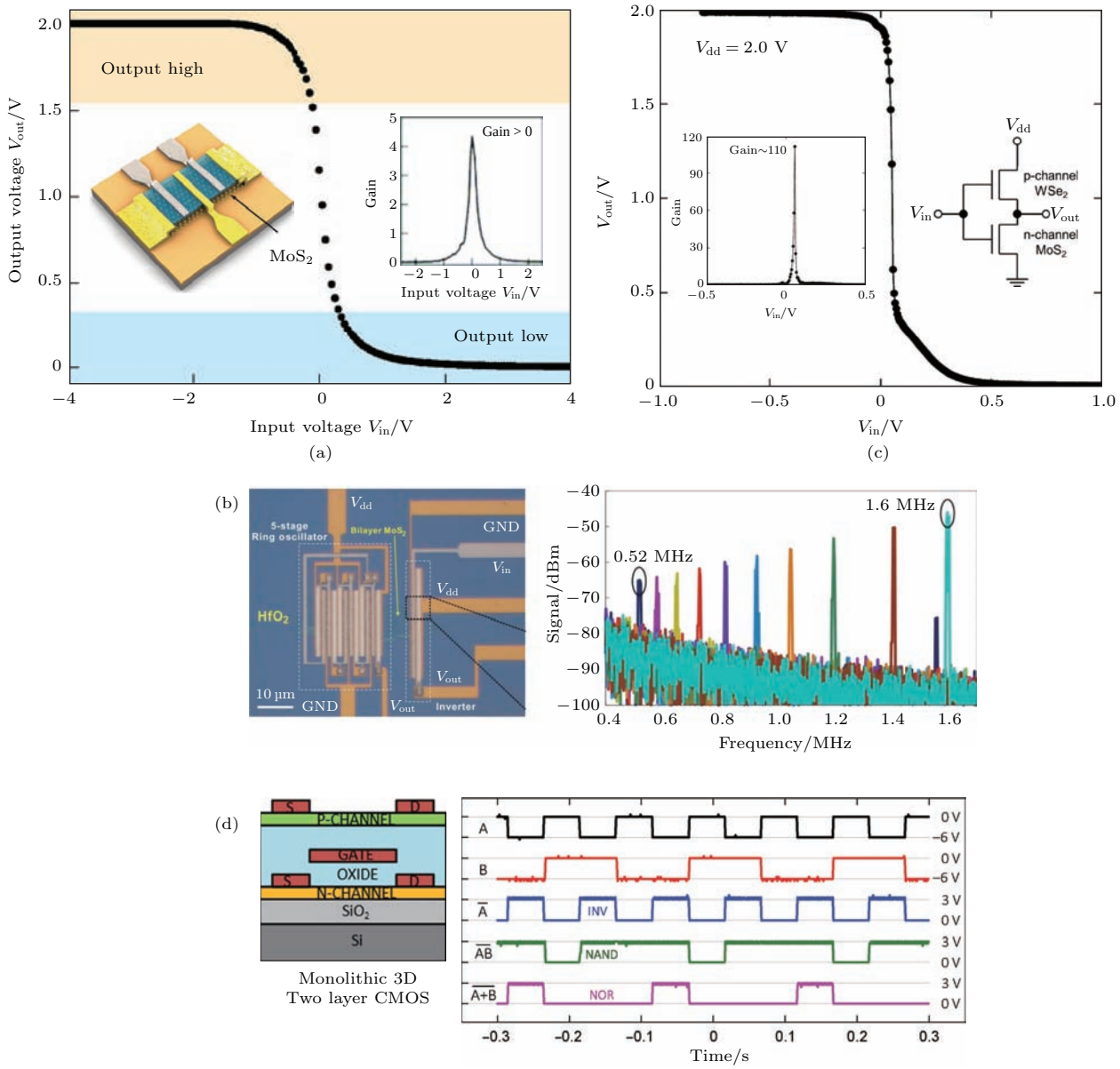


图10 基于二维MoS_2逻辑器件 (a)首个MoS_2的反相器逻辑电路[41]; (b)基于五级MoS_2反相器级联的环形振荡器[42]; (c)与p型材料集成制备的基于MoS_2的CMOS反相器[141]; (d)三维单片异质集成的CMOS逻辑器件[143]

Fig. 10. Logic devices based on two-dimensional MoS_2: (a) First logic inverter based on MoS_2[41]; (b) a five-stage ring oscillator based on MoS_2 inverter[42]; (c) CMOS inverter based on MoS_2 which is combined with p-type materials[141]; (d) three-dimensional monolithic CMOS logic devices based on MoS_2[143].

电压传输曲线显示该器件具有优秀的反相特性, 此外, 在 ±0.3 V 的输入电压范围下, 反相器的输出电压变化快于输入电压的变化, 这表明这一逻辑电路能够用于信号的放大, 这一逻辑电路的电压增益达到超过 4 的最大值, 这保证了基于二维 MoS_2 的逻辑门阵列构建的基本条件.

随后, 2012 年, 麻省理工学院 Palacios 等 [42] 在此基础上, 引入耗尽型的 MoS_2 MOSFET 作为 DCFL 电路的上拉有源负载. 这项工作中, 他们通过选择 Al (功函数 4.08 eV) 和 Pd (功函数 5.12—5.60 eV) 实现了阈值电压差值为 0.76 V 的耗尽型和增强型晶体管. 与增强型晶体管相比, 耗尽型晶体管具有较低的栅极开启电压, 这对 DCFL 电路十分有效. 由于引进了耗尽型的晶体管, 该逻辑电路在较低的输入电压下即可完成状态翻转, 确保了整个集成电路具有统一的供电电压 V_{dd}. 此外, 利用输入电压和输出电压匹配这一优点, 该工作进一步地将多级反相器级联, 制备出了基于 DCFL 的五级环形振荡器, 图 10 (b) 是该环形振荡器的器件结构以及输出信号的功率谱.

作为复杂逻辑电路的代表, 近期维也纳技术大学 Mueller 等 [43] 利用 MoS_2 实现了 1 位的微处理器. 该处理器可以执行存储在外部存储器中的用户定义的程序, 执行逻辑操作并与其周边进行通信. 此外, 通过适当的并联操作, 这一处理器可以十分轻松地从 1 位设计扩展到多位结构, 从而实现更加复杂的逻辑操作. 该微处理器总共由 115 个晶体管组成, 这是迄今为止由二维材料制成的最复杂的电路, 图 11 (a) 是该处理器的布局图, 图 11 (b) 给出了该微处理器的操作时序图. 从时序图可以看出, 这一微处理器可以有效地处理数据的读写以及运算操作.

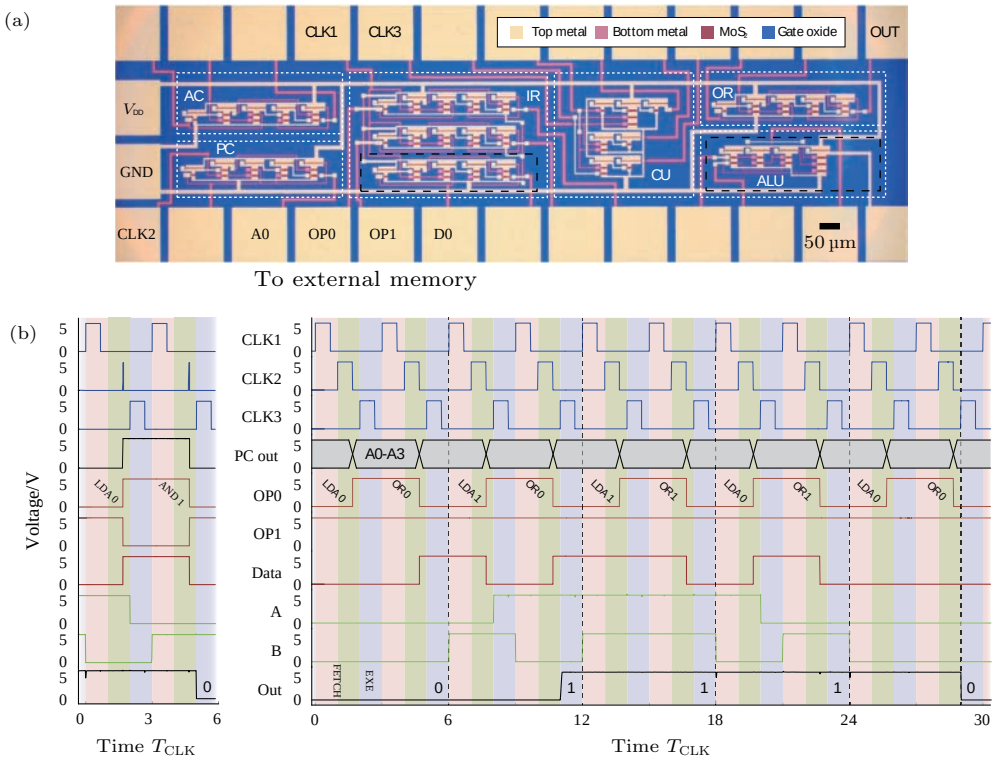


图 11 基于 MoS_2 的微处理器 [43] (a) MoS_2 微处理器的布局设计; (b) MoS_2 微处理器的时序

Fig. 11. Microprocessor based on two-dimensional MoS_2 [43]: (a) Layout of MoS_2 microprocessor; (b) operation timing diagram of MoS_2 microprocessor.

4.1.2 CMOS 逻辑电路

相比 DCFL 逻辑电路, CMOS 逻辑电路的应用更为广泛, 这是因为 CMOS 结构具有大的噪声容限以及小的静态功耗等优点. 但由于 MoS_2, WS_2 等材料的 p-MOSFET 的制备过程尚不成熟, 阻碍了其迈向逻辑集成电路的发展. 因此有些研究者创新性地利用其他材料构建 p-MOSFET, 再与基于 MoS_2 的 n-MOSFET 结合实现 CMOS 逻辑电路. 2013 年, 加州大学洛杉矶分校段镶锋等 [139] 通过垂直堆叠 MoS_2/石墨烯制备出垂直结构的 FET, 进一

步利用 $Bi_2Sr_2Co_2O_8$ (BSCO) 作为 p 型沟道材料制备出了垂直结构的异质 CMOS 逻辑反相器. 在这种情况下, n 型 MOS 器件仍保持很好的开关特性, 使得该电路系统具有约 1.6 的电压增益, 显示了异质 CMOS 逻辑电路的潜力. 2015 年, 韩国廷世大学 Im 等 [140] 利用 $MoTe_2$ 作为 p 型沟道材料, 与 MoS_2 的 n-MOSFET 构建了高性能的 CMOS 反相器. 在该工作中, 为了避免 $MoTe_2$ 的双极性, 他们引入具有高功函数的 Pt 作为源漏电极金属. 该反相器拥有约高达 22 的电压增益, 同时还具有很高的噪声容限 ($NM_L \approx 0.35V_{DD}$, $NM_H \approx 0.39V_{DD}$).

构建具有较低供电电压的逻辑电路可以显著降低功耗, 但是与此同时保证电路的高增益对于 MoS_2 CMOS 逻辑电路是一个比较大的挑战. 2016 年, 早稻田大学的 Takenobu 等 [141] 通过在蓝宝石衬底上结合 WSe_2 p-MOSFET 和 MoS_2 n-MOSFET 制备出了高达约 110 电压增益的 CMOS 反相器, 且供电电压仅为 2 V, 如图 10 (c) 所示. 该反相器的噪声容限为 $NM_H = 0.42V_{DD}$ 以及 $NM_L = 0.48V_{DD}$, 十分逼近理想值 ($NM_H = NM_L = 0.5V_{DD}$). 除了 BSCO, $MoTe_2$ 和 WSe_2 之外, 碳纳米管 [142]、黑磷 [144,145] 以及其他 TMDC [146,147] 等也被用来与 MoS_2 构建 CMOS 逻辑电路. 这些方法为我们提供了思路, 但由于 p 型材料与 n 型不一致, 给工艺制备带来了困难. 2016 年, 加州大学伯克利分校 Hu 等 [143] 的工作为我们引入了新的方向, 他们提出了一种所谓单片三维集成的方法, 将 p-MOS 管与 n-MOS 垂直叠加, 这不仅解决了工艺难题, 而且进一步提升了集成电路的集成度. 图 10 (d) 中展示了利用三维单片集成的方法制备的 CMOS 反相器逻辑电路结构. 这一方法进一步打开了通向二维 MoS_2 通向高密度、超低电压以及低功耗应用的大门.

4.2 存储电路

构建完整的集成电路系统, 除了具备用于逻辑运算的功能模块外, 还需要存储模块, 用于数据的寄存以及存储. 目前, 研究者已经利用二维 TMDC 材料开发出各种存储电路, 包括 SRAM、动态随机存取存储器 (dynamic random access memory, DRAM) 以及非挥发性存储器.

2012 年, Palacios 等 [42] 已经利用两个反相器相互驱动构建了一个简单的 SRAM, 但是缺少相应的字选线以及读写信号. 2015 年, 中国台湾交通大学 Chuang 等 [148] 利用 MoS_2 (n-MOS) 和 WSe_2 (p-MOS) 构建了完整的 CMOS 逻辑 SRAM 电路, 如图 12 (b) 所示, 并对这一电路进行了完整的评估. 该电路工作时, 表现出优异的器件静态特性以及优越的稳定性, 这证明了单层 TMDC 材料可以很好地适用于低功耗的 SRAM 电路.

2016 年, 明尼苏达大学 Koester 等 [149] 利用 MoS_2 成功构建了 DRAM, 如图 12 (b) 所示. 并以此为基础发现了 MoS_2MOSFET 具有超低的漏电流, 表明 MoS_2 在低功耗电子领域的巨大应用潜力. 他们分别构建了单晶体管/单电容 DRAM 以及双晶体管的 DRAM, 其中双晶体管的 DRAM 可以获得超过 1 s 的保持时间.

电荷陷阱存储器是典型的非易失存储器, 而高 κ 介质由于其具有减少耦合串扰和较弱的电荷泄漏等优点, 常被用作电荷陷阱层. 除此之外, 之前的研究证实高 κ 的电介质可以有效地提高 MoS_2 的迁移率 [64,78], 因此陆续有利用高 κ 电介质制备 MoS_2 电荷陷阱存储器的研究出现. 2016 年, 复旦大学周鹏等 [150] 利用多层 MoS_2 和 $Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$ 电荷陷阱栅叠层制备出了双栅的电荷陷阱存储器. 图 12 (c) 是该器件结构及性能, 从图中可以看出 MoS_2 的电荷陷阱器件具有前所未有的高达约 20 V 的存储窗口. 而且背栅的存在使得该存储窗口可以在 15.6—21 V 之间进行有效的调节. 通过二维 MoS_2 和传统高 κ 电荷陷阱存储器相结合, 这项工作开辟了新的实现高性能非挥发性器件的领域.

4.3 工艺集成

前面介绍了各种基于二维 TMDC 材料的逻辑电路和存储电路, 基本实现了数字逻辑电路所需要的电路结构. 因此, 如何与现行半导体工艺相结合是研究二维 TMDC 材料应用于逻辑集成电路的新问题.

2014 年, Chen 等 [35] 采用与 CMOS 相兼容的方法制备出了基于混合 MoS_2/Si 沟道的三维 FET 器件, 分别实现了混合 MoS_2 和 Si 的 Fin-FET 器件以及纳米线 FET 器件, 器件结构分别如图 13 (a) 所示. 其中, 该工作通过分别利用基于 Si 的 p-MOSFET 以及基于混合 Si/MoS_2 的 n-MOSFET 来实现 CMOS. 进一步, 通过计算可以发现基于

混合MoS_2/Si的三维 FET 器件的电子迁移率主要由MoS_2主导, 并达到了硅的电子迁移率的两倍. 而且相比于Si的Fin-FET器件, 这种混合Si/MoS_2沟道的Fin-FET器件, 能够显著提高器件的开态电流. 这极大地提升了在更小尺寸下Si晶体管的性能极限.

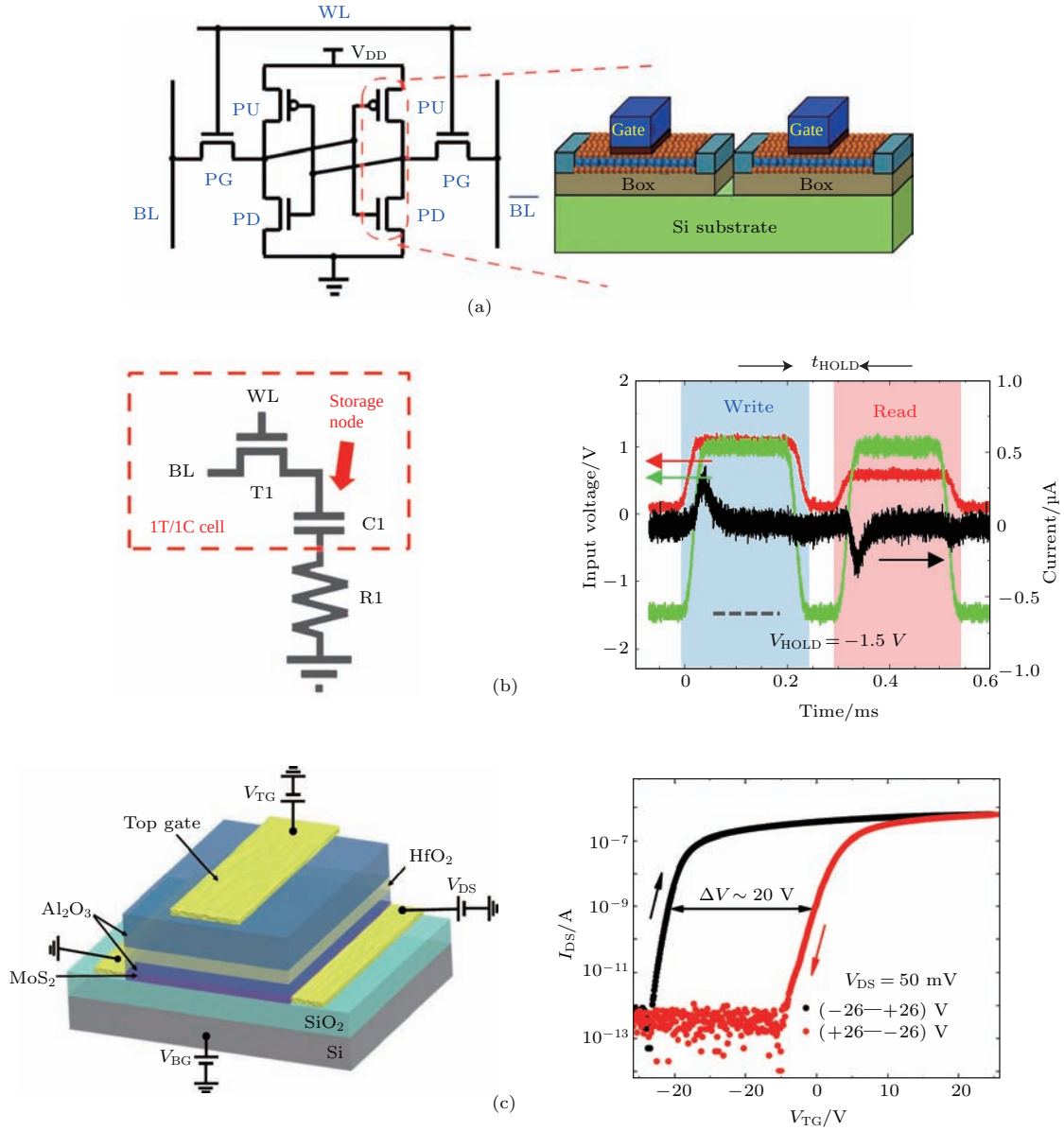


图 12 存储器件 (a) SRAM 逻辑结构 (基于 CMOS 逻辑) [148]; (b) DRAM 逻辑结构、器件结构及特性 [149]; (c) 电荷陷阱闪存器件结构及性能 [150]

Fig. 12. Memory devices microprocessor based on two-dimensional MoS_2 [148]: (a) SRAM device based on MoS_2; (b) DRAM device based on MoS_2 [149]; (c) charge trap nonvolatile memory device based on MoS_2 [150].

随后, 2015年, 该团队通过在背栅上沉积氧化层 (back gate oxide, BGO), 后再利用与CMOS兼容的CVD方法在BGO上保形沉积多层MoS_2 [151]. 并且利用氢气等离子体对MoS_2进行处理, 该器件有效地降低了串联电阻, 结构如图13 (b)所示. 利用2 nm的BGO背栅调控4 nm厚的MoS_2, 使得该器件在1.2 V的背栅电压下阈值电压即可产生0.5 V的偏移, 从图13 (b)可以看出阈值电压随着背栅电压的改变而变化. 这表明可以通过BGO栅极实现对器件进行动态的配置, 使其可以满足高性能或低功耗的不同需求.

如何可控地进行MoS_2的CVD生长一直是限制MoS_2迈向实际应用的重要因素. 2016年, 该团队通过在衬底上沉积多晶硅, 而后刻蚀出V形沟道

区域, 留下部分作为源漏电极(如图13(c)左图所示)[36]. 之后利用多晶硅源漏电极边缘作为CVD生长MoS_2的种子层, 可以保证在整个晶圆片上的任意沟道区域上沉积MoS_2. 通过这一方法, 该工作成功构建了一个U形的MOSFET器件, 如图13(c)中的转移特性曲线所示. 更为关键的是这一工作实现了基于MoS_2的p-MOSFET器件. 由于可以在整个晶圆片上制备CVD MoS_2, 并实现p-MOS, 该工作有效地推进了MoS_2与传统CMOS工艺的结合, 为MoS_2的最终应用奠定了有益的基础.

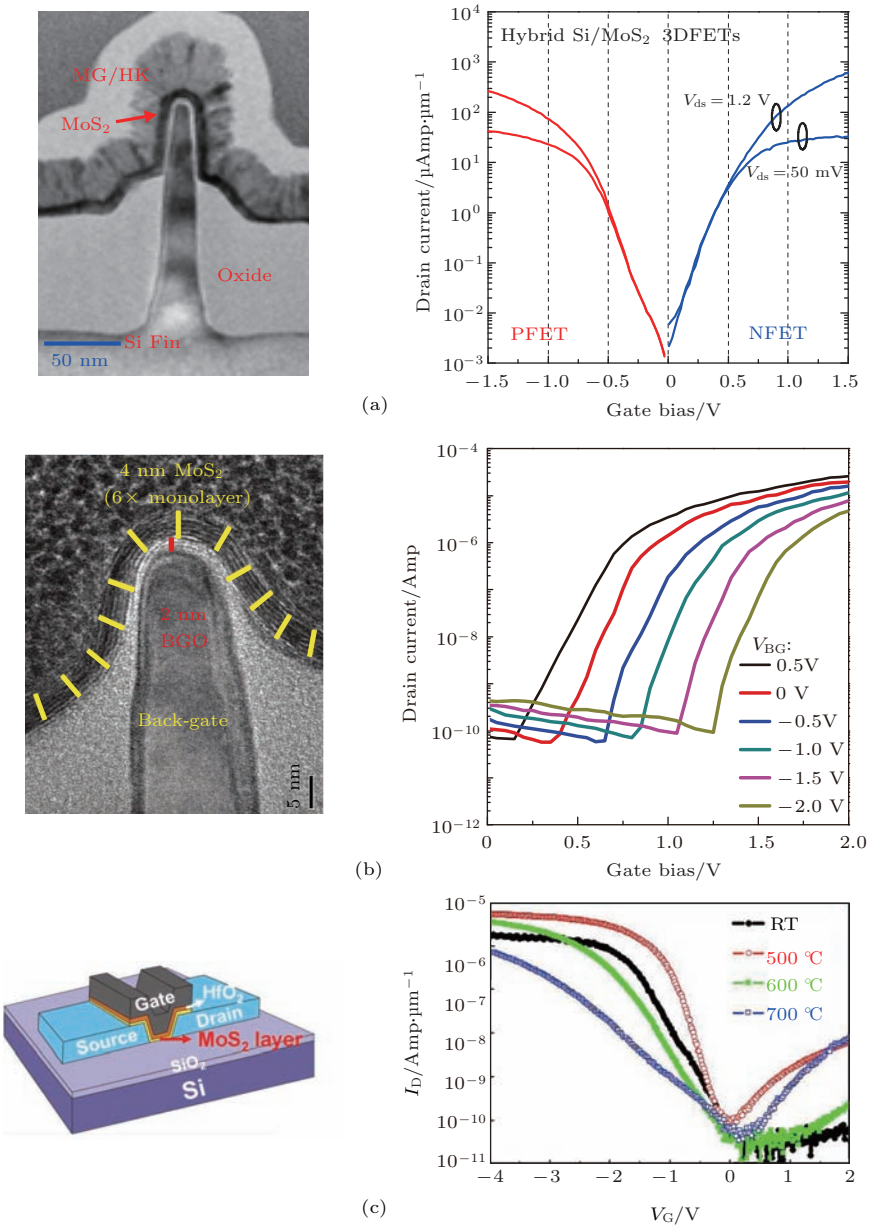


图13 MoS_2与硅的异质集成 (a)混合Si/MoS_2 Fin-FET[35]; (b) BGO动态配置型FET[151]; (c) p型V形MoS_2 FET器件[36]

Fig. 13. Heterogeneous integration device of MoS_2 and Si: (a) Hybrid; (b) MoS_2 FET with the dynamic configuration of BGO[151]; (c) V shape MoS_2FET device with p-type property[36].

5 总结与展望

二维TMDC独特的电子排布和原子结构决定着其优异的电学、光学、催化等物理化学性能, 在新型电子器件、能源存储以及催化反应中均展现了极高的应用潜力. 当前针对二维TMDC的电子器件研究主要集中在电子输运机理、晶体管性能提高以及逻辑集成等几个方面. 本文从材料的微观参数层面解读了限制载流子输运的主要散射机理以及减少抑制散射的方法; 分析了金属-半导体接触对器

件性能的影响, 以及目前有效降低TMDC接触电阻的工艺手段; 进一步从逻辑器件、存储器件到功能化微处理器等方面综述了当前TMDC逻辑集成器件以及电路的研究进展. 根据最新的研究进展, 二维半导体TMDC材料在微电子器件领域已经表现出超越传统硅材料的优势, 比如亚10 nm沟道器件的制备[31,152−154], 克服了硅材料无法逾越的短沟道效应. 因此, 二维TMDC材料在逻辑集成器件应用领域, 仍具有十分巨大的潜力. 我们认为该领域未来的研究主要方向有以下3点.

1) 当前基于二维半导体TMDC晶体管的性能还不能够全面超越硅基器件. 虽然在相同尺寸(厚度)下, TMDC表现出高开关比、高迁移率的优势, 但其电流密度、接触电阻还存在一定的差距. 探索新的材料工艺手段、结合铁电、高κ等新型介电材料的优势实现高驱动电流、低功耗的TMDC晶体管, 以及实现对材料可控掺杂均是当前器件领域亟需解决的问题.

2) 虽然CVD等方法可以合成大面积TMDC, 但材料质量和均匀性离芯片级的要求还有很大差距, 并存在工艺成本高、重复性差等问题. 探索低成本、高质量、大面积的高效合成方法是推动TMDC器件应用的重要课题.

3) 当前TMDC已经被证明可以硅基集成, 表现出良好的硅基工艺兼容性, 下一步需要降低工艺对材料和器件性能的影响、提高良率和集成度.

尽管TMDC电子器件具备传统体材料晶体管无法比拟的巨大优势, 其相关研究在过去几年取得了众多进展, 吸引了来自学术界以及Samsung, IBM, TSMC等众多工业界公司的关注, 但目前研究大多依旧是在以高校和研究所所代表的学术界内完成的, 虽然工业界对于这些新型二维材料非常关注, 但是尚未投入大量的研发经费以帮助这些材料走向产业应用, 主要原因之一是目前报道的器件性能距离材料本征性能以及ITRS的要求仍有一定的差距, 无法满足5 nm节点以下的技术要求. 中国作为全球最大的电子产品制造与消费国, 近年来在全球半导体行业发展速度趋缓的大背景下, 唯独中国市场保持一枝独秀, 多年来市场需求使得中国半导体行业在未来很长时期内可以保持持续增长. 同时, 国家产业规划以及民族产业发展均显示出突破欧美韩垄断半导体核心技术的渴求, 而新材料研发与应用有望成为我国半导体产业实现弯道超车的突破点. 未来国家层面上研发经费投入以及学术界与产业界的产学研结合有望使得当前二维半导体器件众多悬而未决的问题得以解决, 并将新型器件推广至产业应用的层面.

参考文献

[1] Lange K, Muller-Seitz G, Sydow J, Windeler A 2013 *Res. Policy* **42** 647

[2] Liu Q, Vinet M, Gimbert J, Loubet N 2013 *Electron Devices Meeting (IEDM), 2013 IEEE International* Washington, DC, USA, December 9–11, 2013 p9.2.1

[3] Mistry K, Allen C, Auth C, Beattie B 2007 *Electron Devices Meeting, 2007. IEDM 2007. IEEE International* Washington, DC, USA, December 10–12, 2007 p247

[4] Welser J, Hoyt J L, Takagi S, Gibbons J F 1995 *Electron Devices Meeting, 1994. IEDM'94. Technical Digest., International* San Francisco, USA, December 11–14, 1994 p373

[5] Welser J, Hoyt J L, Gibbons J F 1994 *IEEE Electron. Dev. Lett.* **15** 100

[6] Radisavljevic B, Kis A 2013 *Nat. Mater.* **12** 815

[7] Dennard R H, Gaensslen F H, Rideout V L, Bassous E, Leblanc A R 1974 *IEEE J. Solid-St. Circ.* **9** 256

[8] Intel Enters the Third Dimension http://www.nature.com/ news/2011/110506/full/news.2011.274.html[2011-5-6]

[9] ITRS2.0 http://www.itrs2.net/ [2016-12-10]

[10] Castellanosgomez A 2016 *Nat. Photon.* **10** 202

[11] 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

[12] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S, Dai H 2008 *Science* **319** 1229

[13] Zhang Y, Tang T T, Girit C, Hao Z, Martin M C, Zettl A, Crommie M F, Shen Y R, Wang F 2009 *Nature* **459** 820

[14] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610

[15] Jariwala D, Sangwan V K, Lauhon L J, Marks T J, Hersam M C 2014 *ACS Nano* **8** 1102

[16] Wang L, Chen Z, Dean C R, Taniguchi T, Watanabe K, Brus L E, Hone J 2012 *ACS Nano* **6** 9314

[17] Lang M, He L, Xiu F, Yu X, Tang J, Wang Y, Kou X, Jiang W, Fedorov A V, Wang K L 2012 *ACS Nano* **6** 295

[18] Wilson J A, Yoffe A D 1969 *Adv. Phys.* **18** 193

[19] Mak K F, He K, Shan J, Heinz T F 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 494

[20] Chiu M H, Zhang C, Shiu H W, Chuu C P, Chen C H, Chang C Y S, Chen C H, Chou M Y, Shih C K, Li L J 2015 *Nat. Commun.* **6** 7666

[21] Liu E, Fu Y, Wang Y, Feng Y, Liu H, Wan X, Zhou W, Wang B, Shao L, Ho C H, Huang Y S, Cao Z, Wang L, Li A, Zeng J, Song F, Wang X, Shi Y, Yuan H, Hwang H Y, Cui Y, Miao F, Xing D 2015 *Nat. Commun.* **6** 6991

[22] Wang Y, Liu E, Liu H, Pan Y, Zhang L, Zeng J, Fu Y, Wang M, Xu K, Huang Z, Wang Z, Lu H Z, Xing D, Wang B, Wan X, Miao F 2016 *Nat. Commun.* **7** 13142

[23] Castro Neto A H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4382

[24] Schaibley J R, Yu H Y, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X D 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16055

[25] Liu Y, Weiss N O, Duan X D, Cheng H C, Huang Y, Duan X F 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16042

[26] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147

[27] Kuc A, Zibouche N, Heine T 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245213

[28] Xiao D, Liu G B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802

[29] Yan R H, Ourmazd A, Lee K F 1992 *IEEE Trans. Electron Dev.* **39** 1704

[30] Schwierz F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487

[31] Desai S B, Madhvapathy S R, Sachid A B, Llinas J P, Wang Q, Ahn G H, Pitner G, Kim M J, Bokor J, Hu C, Wong H P, Javey A 2016 *Science* **354** 99

[32] Yu Z H, Ong Z Y, Li S L, Xu J B, Zhang G, Zhang Y W, Shi Y, Wang X R 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604093

[33] Kaasbjerg K, Thygesen K S, Jacobsen K W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 115317

[34] Zhang W X, Huang Z S, Zhang W L, Li Y R 2014 *Nano Res.* **7** 1731

[35] Chen M C, Lin C Y, Li K H, Li L J, Chen C H, Chuang C H, Lee M D, Chen Y J, Hou Y F, Lin C H 2014 *Electron Devices Meeting (IEDM), 2014 IEEE International* San Francisco, USA, December 15–17, 2014 p33.5.1

[36] Li K S, Wu B W, Li L J, Li M Y, Cheng C C K, Hsu C L, Lin C H, Chen Y J, Chen C C, Wu C T 2016 *VLSI Technology, 2016 IEEE Symposium on* Honolulu, USA, June 14–16, 2016 p1

[37] Xu X D, Yao W, Xiao D, Heinz T F 2014 *Nat. Phys.* **10** 343

[38] Ye Z L, Sun D Z, Heinz T F 2017 *Nat. Phys.* **13** 26

[39] Joensen P, Frindt R F, Morrison S R 1986 *Mater. Res. Bull.* **21** 457

[40] Ghatak S, Pal A N, Ghosh A 2011 *ACS Nano* **5** 7707

[41] Radisavljevic B, Whitwick M B, Kis A 2011 *ACS Nano* **5** 9934

[42] Wang H, Yu L, Lee Y H, Shi Y, Hsu A, Chin M L, Li L J, Dubey M, Kong J, Palacios T 2012 *Nano Lett.* **12** 4674

[43] Wachter S, Polyushkin D K, Bethge O, Mueller T 2017 *Nat. Commun.* **8** 14948

[44] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, Chang M T, Lin C T, Chang K D, Yu Y C, Wang J T, Chang C S, Li L J, Lin T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 2320

[45] Lin Y C, Zhang W, Huang J K, Liu K K, Lee Y H, Liang C T, Chu C W, Li L J 2012 *Nanoscale* **4** 6637

[46] Ling X, Lee Y H, Lin Y, Fang W, Yu L, Dresselhaus M S, Kong J 2014 *Nano Lett.* **14** 464

[47] Dumcenco D, Ovchinnikov D, Marinov K, Lazic P, Gibertini M, Marzari N, Lopez Sanchez O, Kung Y C, Krasnozhon D, Chen M W, Bertolazzi S, Gillet P, Fontcuberta i Morral A, Radenovic A, Kis A 2015 *ACS Nano* **9** 4611

[48] Shaw J C, Zhou H L, Chen Y, Weiss N O, Liu Y, Huang Y, Duan X F 2014 *Nano Res.* **7** 511

[49] Wang X, Gong Y, Shi G, Chow W L, Keyshar K, Ye G, Vajtai R, Lou J, Liu Z, Ringe E, Tay B K, Ajayan P M 2014 *ACS Nano* **8** 5125

[50] van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, Berkelbach T C, You Y, Lee G H, Heinz T F, Reichman D R, Muller D A, Hone J C 2013 *Nat. Mater.* **12** 554

[51] Liu K K, Zhang W, Lee Y H, Lin Y C, Chang M T, Su C Y, Chang C S, Li H, Shi Y, Zhang H, Lai C S, Li L J 2012 *Nano Lett.* **12** 1538

[52] Kang K, Xie S, Huang L, Han Y, Huang P Y, Mak K F, Kim C J, Muller D, Park J 2015 *Nature* **520** 656

[53] Wang X, Feng H, Wu Y, Jiao L 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 5304

[54] Chen W, Zhao J, Zhang J, Gu L, Yang Z, Li X, Yu H, Zhu X, Yang R, Shi D, Lin X, Guo J, Bai X, Zhang G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 15632

[55] Chen J, Zhao X, Tan S J, Xu H, Wu B, Liu B, Fu D, Fu W, Geng D, Liu Y, Liu W, Tang W, Li L, Zhou W, Sum T C, Loh K P 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 1073

[56] Li S L, Tsukagoshi K, Orgiu E, Samori P 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 118

[57] Schmidt H, Giustiniano F, Eda G 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 7715

[58] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, Cui Y, Gupta J A, Gutierrez H R, Heinz T F, Hong S S, Huang J, Ismach A F, Johnston-Halperin E, Kuno M, Plashnitsa V V, Robinson R D, Ruoff R S, Salahuddin S, Shan J, Shi L, Spencer M G, Terrones M, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 2898

[59] Xu Y, Cheng C, Du S, Yang J, Yu B, Luo J, Yin W, Li E, Dong S, Ye P, Duan X 2016 *ACS Nano* **10** 4895

[60] Allain A, Kang J, Banerjee K, Kis A 2015 *Nat. Mater.* **14** 1195

[61] Pham V P, Yeom G Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 9024

[62] Chhowalla M, Jena D, Zhang H 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16052

[63] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699

[64] Yu Z, Ong Z Y, Pan Y, Cui Y, Xin R, Shi Y, Wang B, Wu Y, Chen T, Zhang Y W, Zhang G, Wang X 2016 *Adv. Mater.* **28** 547

[65] Cui Y, Xin R, Yu Z, Pan Y, Ong Z Y, Wei X, Wang J, Nan H, Ni Z, Wu Y, Chen T, Shi Y, Wang B, Zhang G, Zhang Y W, Wang X 2015 *Adv. Mater.* **27** 5230

[66] Fleischauer P D, Bauer R 1987 *Asle Trans.* **30** 160

[67] Salvatore G A, Munzenrieder N, Barraud C, Petti L, Zysset C, Buthe L, Ensslin K, Troster G 2013 *ACS Nano* **7** 8809

[68] Moore B T, Ferry D K 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 2603

[69] Fischetti M V, Neumayer D A, Cartier E A 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4587

[70] Veres J, Ogier S D, Leeming S W, Cupertino D C, Khaffaf S M 2003 *Adv. Funct. Mater.* **13** 199

[71] Hulea I N, Fratini S, Xie H, Mulder C L, Iossad N N, Rastelli G, Ciuchi S, Morpurgo A F 2006 *Nat. Mater.* **5** 982

[72] Chen J H, Jang C, Xiao S, Ishigami M, Fuhrer M S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 206

[73] DaSilva A M, Zou K, Jain J K, Zhu J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 236601

[74] Ando T, Fowler A B, Stern F 1982 *Rev. Mod. Phys.* **54** 437

[75] Sarma S D, Adam S, Hwang E, Rossi E 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 407

[76] Ong Z Y, Fischetti M V 2013 *Phys. Rev. B* **88** 165316

[77] Amani M, Chin M L, Birdwell A G, Oregan T P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 193107

[78] Yu Z, Pan Y, Shen Y, Wang Z, Ong Z Y, Xu T, Xin R, Pan L, Wang B, Sun L, Wang J, Zhang G, Zhang Y W, Shi Y, Wang X 2014 *Nat. Commun.* **5** 5290

[79] Qiu H, Xu T, Wang Z, Ren W, Nan H, Ni Z, Chen Q, Yuan S, Miao F, Song F, Long G, Shi Y, Sun L, Wang J, Wang X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2642

[80] Fuhr J D, Saul A, Sofo J O 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 026802

[81] Lu C P, Li G, Mao J, Wang L M, Andrei E Y 2014 *Nano Lett.* **14** 4628

[82] Zhou W, Zou X, Najmaei S, Liu Z, Shi Y, Kong J, Lou J, Ajayan P M, Yakobson B I, Idrobo J C 2013 *Nano Lett.* **13** 2615

[83] Moses P G, Hinnemann B, Topsøe H, Nørskov J K 2007 *J. Catal.* **248** 188

[84] And J F P, Payen E 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 4057

[85] Voiry D, Yamaguchi H, Li J, Silva R, Alves D C, Fujita T, Chen M, Asefa T, Shenoy V B, Eda G, Chhowalla M 2013 *Nat. Mater.* **12** 850

[86] Karunadasa H I, Montalvo E, Sun Y J, Majda M, Long J R, Chang C J 2012 *Science* **335** 698

[87] Zhu W, Low T, Lee Y H, Wang H, Farmer D B, Kong J, Xia F, Avouris P 2014 *Nat. Commun.* **5** 3087

[88] Toshihiro K, Ryo Y, Kohei U 2012 *Self-Assembled Monolayer (SAM)* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)

[89] Schreiber F 2000 *Structure and Growth of Self-assembling Monolayers* (Chicago: University of Chicago Press)

[90] Ulman A 1996 *Chem. Rev.* **96** 1533

[91] Wang X, Xu J B, Wang C, Du J, Xie W 2011 *Adv. Mater.* **23** 2464

[92] Li Y, Xu C Y, Hu P, Zhen L 2013 *ACS Nano* **7** 7795

[93] Najmaei S, Zou X, Er D, Li J, Jin Z, Gao W, Zhang Q, Park S, Ge L, Lei S, Kono J, Shenoy V B, Yakobson B I, George A, Ajayan P M, Lou J 2014 *Nano Lett.* **14** 1354

[94] Burson K M, Cullen W G, Adam S, Dean C R, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Fuhrer M S 2013 *Nano Lett.* **13** 3576

[95] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 722

[96] Wang L, Gao Y, Wen B, Han Z, Taniguchi T, Watanabe K, Koshino M, Hone J, Dean C R 2015 *Science* **350** 1231

[97] Meric I, Dean C R, Petrone N, Wang L, Hone J, Kim P, Shepard K L 2013 *Proc. IEEE* **101** 1609

[98] Shiue R J, Gao Y, Wang Y, Peng C, Robertson A D, Efetov D K, Assefa S, Koppens F H, Hone J, Englund D 2015 *Nano Lett.* **15** 7288

[99] Liu Y, Wu H, Cheng H C, Yang S, Zhu E, He Q, Ding M, Li D, Guo J, Weiss N O, Huang Y, Duan X 2015 *Nano Lett.* **15** 3030

[100] Chen X, Wu Z, Xu S, Wang L, Huang R, Han Y, Ye W, Xiong W, Han T, Long G, Wang Y, He Y, Cai Y, Sheng P, Wang N 2015 *Nat. Commun.* **6** 6088

[101] Qiu H, Pan L J, Yao Z N, Li J J, Shi Y, Wang X R 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 123104

[102] Lembke D, Kis A 2012 *ACS Nano* **6** 10070

[103] Sangwan V K, Arnold H N, Jariwala D, Marks T J, Lauhon L J, Hersam M C 2013 *Nano Lett.* **13** 4351

[104] Cui X, Lee G H, Kim Y D, Arefe G, Huang P Y, Lee C H, Chenet D A, Zhang X, Wang L, Ye F, Pizzocchero F, Jessen B S, Watanabe K, Taniguchi T, Muller D A, Low T, Kim P, Hone J 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 534

[105] Das S, Chen H Y, Penumatcha A V, Appenzeller J 2013 *Nano Lett.* **13** 100

[106] Popov I, Seifert G, Tománek D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 156802

[107] Liu W, Kang J, Cao W, Sarkar D, Khatami Y, Jena D, Banerjee K 2013 *Electron Devices Meeting (IEDM), 2013 IEEE International* Washington, DC, USA, December 9–11, 2013 p19.4. 1

[108] Kang J, Sarkar D, Liu W, Jena D, Banerjee K 2012 *Electron Devices Meeting (IEDM), 2012 IEEE International* San Francisco, USA, December 10–13, 2012 p17.4.1

[109] Kang J H, Liu W, Sarkar D, Jena D, Banerjee K 2014 *Phys. Rev. X* **4** 031005

[110] Liu W, Sarkar D, Kang J, Cao W, Banerjee K 2015 *ACS Nano* **9** 7904

[111] Kang J H, Liu W, Banerjee K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 093106

[112] Yang L, Majumdar K, Liu H, Du Y, Wu H, Hatzistergos M, Hung P Y, Tieckelmann R, Tsai W, Hobbs C, Ye P D 2014 *Nano Lett.* **14** 6275

[113] Fang H, Chuang S, Chang T C, Takei K, Takahashi T, Javey A 2012 *Nano Lett.* **12** 3788

[114] Fang H, Tosun M, Seol G, Chang T C, Takei K, Guo J, Javey A 2013 *Nano Lett.* **13** 1991

[115] Du Y, Liu H, Neal A T, Si M, Peide D Y 2013 *IEEE Electron. Dev. Lett.* **34** 1328

[116] Zhao P, Kiriya D, Azcatl A, Zhang C, Tosun M, Liu Y S, Hettick M, Kang J S, McDonnell S, Santosh K C, Guo J, Cho K, Wallace R M, Javey A 2014 *ACS Nano* **8** 10808

[117] Kiriya D, Tosun M, Zhao P, Kang J S, Javey A 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7853

[118] Rai A, Valsaraj A, Movva H C, Roy A, Ghosh R, Sonde S, Kang S, Chang J, Trivedi T, Dey R, Guchhait S, Larentis S, Register L F, Tutuc E, Banerjee S K 2015 *Nano Lett.* **15** 4329

[119] Mcclellan C J, Yalon E, Smithe K K H, Suryavanshi S V, Pop E 2017 *Device Research Conference (DRC), 2017 75th Annual* South Bend, USA, June 25–28, 2017 p1

[120] Liu H, Si M, Deng Y, Neal A T, Du Y, Najmaei S, Ajayan P M, Lou J, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 1031

[121] Baugher B W, Churchill H O, Yang Y, Jarillo-Herrero P 2013 *Nano Lett.* **13** 4212

[122] Guo Y, Han Y, Li J, Xiang A, Wei X, Gao S, Chen Q 2014 *ACS Nano* **8** 7771

[123] Kappera R, Voiry D, Yalcin S E, Branch B, Gupta G, Mohite A D, Chhowalla M 2014 *Nat. Mater.* **13** 1128

[124] Li S L, Komatsu K, Nakaharai S, Lin Y F, Yamamoto M, Duan X, Tsukagoshi K 2014 *ACS Nano* **8** 12836

[125] English C D, Shine G, Dorgan V E, Saraswat K C, Pop E 2016 *Nano Lett.* **16** 3824

[126] Wang J, Yao Q, Huang C W, Zou X, Liao L, Chen S, Fan Z, Zhang K, Wu W, Xiao X, Jiang C, Wu W W 2016 *Adv. Mater.* **28** 8302

[127] Kappera R, Voiry D, Yalcin S E, Jen W, Acerce M, Torrel S, Branch B, Lei S D, Chen W B, Najmaei S, Lou J, Ajayan P M, Gupta G, Mohite A D, Chhowalla M 2014 *APL Mater.* **2** 092516

[128] Lee G H, Cui X, Kim Y D, Arefe G, Zhang X, Lee C H, Ye F, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Hone J 2015 *ACS Nano* **9** 7019

[129] Leong W S, Luo X, Li Y, Khoo K H, Quek S Y, Thong J T 2015 *ACS Nano* **9** 869

[130] Stokbro K, Engelund M, Blom A 2012 *Phys. Rev. B* **85** 165442

[131] Chuang H J, Tan X, Ghimire N J, Perera M M, Chamlagain B, Cheng M M, Yan J, Mandrus D, Tomanek D, Zhou Z 2014 *Nano Lett.* **14** 3594

[132] Chuang H J, Chamlagain B, Koehler M, Perera M M, Yan J, Mandrus D, Tomanek D, Zhou Z 2016 *Nano Lett.* **16** 1896

[133] Dankert A, Langouche L, Kamalakar M V, Dash S P 2014 *ACS Nano* **8** 476

[134] Chen J R, Odenthal P M, Swartz A G, Floyd G C, Wen H, Luo K Y, Kawakami R K 2013 *Nano Lett.* **13** 3106

[135] Lee S, Tang A, Aloni S, Wong H S 2016 *Nano Lett.* **16** 276

[136] Cui X, Shih E M, Jauregui L A, Chae S H, Kim Y D, Li B, Seo D, Pistunova K, Yin J, Park J H, Choi H J, Lee Y H, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Dean C R, Hone J C 2017 *Nano Lett.* **17** 4781

[137] Yu L, Lee Y H, Ling X, Santos E J, Shin Y C, Lin Y, Dubey M, Kaxiras E, Kong J, Wang H, Palacios T 2014 *Nano Lett.* **14** 3055

[138] Amani M, Burke R A, Proie R M, Dubey M 2015 *Nanotechnology* **26** 115202

[139] Yu W J, Li Z, Zhou H, Chen Y, Wang Y, Huang Y, Duan X 2013 *Nat. Mater.* **12** 246

[140] Pezeshki A, Hosseini Shokouh S H, Jeon P J, Shackery I, Kim J S, Oh I K, Jun S C, Kim H, Im S 2016 *ACS Nano* **10** 1118

[141] Pu J, Funahashi K, Chen C H, Li M Y, Li L J, Takenobu T 2016 *Adv. Mater.* **28** 4111

[142] Huang J, Somu S, Busnaina A 2012 *Nanotechnology* **23** 335203

[143] Sachid A B, Tosun M, Desai S B, Hsu C Y, Lien D H, Madhvapathy S R, Chen Y Z, Hettick M, Kang J S, Zeng Y, He J H, Chang E Y, Chueh Y L, Javey A, Hu C 2016 *Adv. Mater.* **28** 2547

[144] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033

[145] Su Y, Kshirsagar C U, Robbins M C, Haratipour N, Koester S J 2016 *2d Mater.* **3** 011006

[146] Jeon P J, Kim J S, Lim J Y, Cho Y, Pezeshki A, Lee H S, Yu S, Min S W, Im S 2015 *ACS Appl. Mater. Inter.* **7** 22333

[147] Cho A J, Park K C, Kwon J Y 2015 *Nanoscale Res. Lett.* **10** 115

[148] Yu C H, Fan M L, Yu K C, Hu V P H, Su P, Chuang C T 2016 *IEEE Trans. Electron Dev.* **63** 625

[149] Kshirsagar C U, Xu W, Su Y, Robbins M C, Kim C H, Koester S J 2016 *ACS Nano* **10** 8457

[150] Zhang E, Wang W, Zhang C, Jin Y, Zhu G, Sun Q, Zhang D W, Zhou P, Xiu F 2015 *ACS Nano* **9** 612

[151] Chen M C, Li K S, Li L J, Lu A Y, Li M Y, Chang Y H, Lin C H, Chen Y J, Hou Y F, Chen C C 2015 *Electron Devices Meeting (IEDM), 2015 IEEE International* Washington, DC, USA, December 7–9, 2015 p32.2.1

[152] Xu K, Chen D, Yang F, Wang Z, Yin L, Wang F, Cheng R, Liu K, Xiong J, Liu Q, He J 2017 *Nano Lett.* **17** 1065

[153] Nourbakhsh A, Zubair A, Sajjad R N, Tavakkoli K G A, Chen W, Fang S, Ling X, Kong J, Dresselhaus M S, Kaxiras E, Berggren K K, Antoniadis D, Palacios T 2016 *Nano Lett.* **16** 7798

[154] Xie L, Liao M, Wang S, Yu H, Du L, Tang J, Zhao J, Zhang J, Chen P, Lu X, Wang G, Xie G, Yang R, Shi D, Zhang G 2017 *Adv. Mater.* **2017** 1702522

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

Logical integration device for two-dimensional semiconductor transition metal sulfide*

Li Wei-Sheng Zhou Jian Wang Han-Chen Wang Shu-Xian Yu Zhi-Hao Li Song-Lin Shi Yi Wang Xin-Ran†

(*National Laboratory of Solid State Microstructures, Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 11 September 2017; revised manuscript received 3 October 2017)

Abstract

The semiconductor industry has experienced exponential growth for more than 50 years, following the Moore's Law. However, traditional microelectronic devices are currently facing challenges such as high energy consumption and the short-channel effect. As an alternative, two-dimensional layered materials show the ability to restrain the carriers in a 1 nm physical limit, and demonstrate high electron mobility, mutable bandgap, and topological singularity, which will hopefully give birth to revolutionary changes in electronics. The transition metal dichalcogenide (TMDC) is regarded as a prospective candidate, since it has a large bandgap (typically about 1–2 eV for a monolayer) and excellent manufacture compatibility. Here in this paper, we review the most recent progress of two-dimensional TMDC and achievements in logic integration, especially focusing on the following key aspects: charge transport, carrier mobility, contact resistance and integration. We also point out the emerging directions for further research and development.

Keywords: transition metal dichalcogenides, field-effect transistors, mobility, logic integration

PACS: 85.35.–p, 73.40.Cg, 85.30.Tv, 78.40.Fy **DOI:** 10.7498/aps.66.218503

* Project support by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61325020, 61521001) and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CBA01604, 2015CB351900).

† Corresponding author. E-mail: xrwang@nju.edu.cn