

石墨烯谐振式力学量传感器研究进展

万震 李成 刘宇健 宋学锋 樊尚春

Research progress of electromechanical graphene resonant sensors

Wan Zhen Li Cheng Liu Yu-Jian Song Xue-Feng Fan Shang-Chun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 126801 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220215

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220215>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

扭转双层石墨烯物理性质、制备方法及其应用的研究进展

Review of fabrication methods, physical properties, and applications of twisted bilayer graphene

物理学报. 2018, 67(24): 246802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181432>

基于分子动力学模拟的石墨烯镁基复合材料力学行为

Mechanical behavior of graphene magnesium matrix composites based on molecular dynamics simulation

物理学报. 2022, 71(8): 086201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211753>

石墨烯莫尔超晶格体系的拓扑性质及光学研究进展

Topological properties of graphene moiré superlattice systems and recent optical studies

物理学报. 2019, 68(22): 220303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191317>

基于石墨烯的宽带全光空间调制器

Graphene-based broadband all-optical spatial modulator

物理学报. 2018, 67(21): 214201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180307>

悬浮石墨烯摩擦特性

Friction properties of suspended graphene

物理学报. 2021, 70(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201796>

He离子辐照对石墨烯微观结构及电学性能的影响

Effect of He ion irradiation on microstructure and electrical properties of graphene

物理学报. 2020, 69(1): 016101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191344>

综述

石墨烯谐振式力学量传感器研究进展*

万震¹⁾ 李成^{1)2)†} 刘宇健¹⁾ 宋学锋^{3)‡} 樊尚春¹⁾

1) (北京航空航天大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100191)

2) (深圳北航新兴产业技术研究院, 深圳 518057)

3) (南方科技大学量子科学与工程研究院, 深圳 518055)

(2022 年 1 月 29 日收到; 2022 年 3 月 1 日收到修改稿)

传统谐振式传感器的谐振敏感元件大多采用金属、石英晶体、硅等材料制成, 但随着谐振式传感器朝着小型化、微型化、实用化的趋势发展, 不但要求新型谐振子材料可进行微纳加工, 还对其灵敏度和精度提出了更高的要求. 石墨烯这种新型二维纳米材料, 因具有出色的力学、电学、光学、热学特性, 在谐振传感领域有着巨大的应用潜力和研究价值, 因此基于石墨烯材料的力学量传感器有望在小型化、高性能和环境适应性等多方面超越硅基力学量传感器. 本文针对石墨烯谐振式力学量传感器, 介绍了石墨烯材料的基本性质、制备与转移方法, 阐述了谐振式传感器的工作原理与应用特点, 进而分析了关于石墨烯谐振特性优化与谐振器制备的理论与实验研究; 在此基础上, 重点总结了石墨烯谐振器在压力、加速度、质量等传感器领域的研究进展, 梳理了石墨烯谐振式力学量传感器在薄膜转移、结构制备与激励/拾振等方面的技术问题, 同时也明确了石墨烯在谐振传感领域的研究价值和发展潜力.

关键词: 石墨烯, 谐振, 力学量传感器, 性能分析**PACS:** 68.65.Pq, 62.40.+I, 07.07.Df, 68.60.Bs**DOI:** 10.7498/aps.71.20220215

1 引言

传感器是信息获取的源头, 而谐振式传感器则是一类直接输出数字量信号的高灵敏度、高稳定性传感器, 当系统工作处于谐振状态时, 其能量损耗很低, 对环境参数的变化能起到很好的调节作用. 因此谐振式传感器成为了人们研究的热点, 广泛应用于航空航天、医疗健康以及智能控制等领域^[1,2].

谐振敏感元件是敏感被测量变化的关键元件, 性能优良的材料所制备的谐振敏感元件是高性能谐振式传感器的基础. 早期的谐振敏感元件采用金属制成^[3,4], 通过合金加工和热处理等工艺, 使金属

材料达到高弹性和高机械品质因数. 但由于金属材料的易腐蚀性和温度不稳定性, 金属材料逐渐被石英晶体所替代. 石英晶体包括压电石英晶体和熔凝石英晶体 (又称石英玻璃)^[5-7], 这类材料具有极高的机械品质因数和非常好的温度稳定性, 以及优异的重复性和耐腐蚀性, 所制备的谐振器响应速度快, 品质因数高. 但由于石英晶体的材质硬脆、制作工艺复杂, 导致其厚度难以降低, 不利于谐振器的微型化发展, 逐渐被单晶硅材料所取代. 单晶硅材料具有优良的机械特性和电学特性^[8-11], 其机械品质因数可达到 10^6 数量级, 设计和制造得当的谐振敏感元件, 能够实现极小的迟滞、极佳的重复性和长期稳定性, 采用单晶硅材料所制备的谐振式压

* 国家自然科学基金 (批准号: 62173021)、北京市自然科学基金 (批准号: 4212039)、航空科学基金 (批准号: 2020Z073051002) 和深圳市科技创新委员会 (批准号: JCYJ20180504165721952) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: licheng@buaa.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: songxf@sustc.edu.cn

力传感器、加速度计等器件已经进入了产品化、实用化的阶段. 目前, 随着传感器应用环境条件的变化, 谐振式传感器朝着小型化、微型化的趋势发展, 谐振敏感元件的尺寸正逐渐从毫米、微米量级过渡至纳米量级^[12]. 当单晶硅材料的厚度降至纳米量级时, 易出现材料均匀性差、抗干扰能力弱的问题, 且该类传感器多数采用微刻蚀工艺来制作小尺寸微梁结构, 制造难度较高. 同时在一些需要超高灵敏度的测量场景中, 硅谐振式传感器已经逐渐无法满足要求. 因此, 探索可用于集成化、小型化、智能化的新型材料, 制作新型谐振式传感器已经成为当下的研究重点.

2004 年, 英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等^[13]通过机械剥离的方法分离出单层原子厚度的石墨烯薄膜, 自此掀起了石墨烯的研究热潮. 石墨烯是由单层碳原子构成的蜂窝状二维晶体材料, 是目前已知最薄的材料, 单层厚度仅为 0.335 nm^[14–16]. 石墨烯的力学强度达到 130 GPa, 弹性模量达到 1.1 TPa, 平均断裂强度达 55 N/m, 为相同厚度钢的 100 倍, 是目前已知材料中兼具最高硬度和强度的超级材料^[17,18]. 同时石墨烯作为零带隙半金属材料, 具有超高的载流子迁移率, 室温下高于 15000 cm²/(V·s), 约是传统硅片的 10 倍; 其理论电导率达 10⁸ S/m, 比铜和银还要高^[19]. 此外, 单层石墨烯在可见光全波段的吸光率仅为 2.3%, 超高的透光率使其成为了理想的透明导电材料^[20]. 石墨烯的卓越特性还体现在热学性质上, 其热导率高达 5300 W/(m·K), 是目前导热性最好的材料^[21]. 因此, 石墨烯出色的力学、电学、光学、热学特性使石墨烯成为了高精度、高灵敏度器件的首选材料, 如柔性可穿戴器件^[22–24]、超高频电子器件^[25]、电化学传感器^[26–28]等, 在光通信、新能源、新材料领域有着广阔的前景. 同时人们注意到石墨烯所具有的超薄厚度、超高的杨氏模量和热导率, 赋予了石墨烯优异的谐振特性, 相比于同为微米尺寸的硅材料, 振动基频达到 MHz 的石墨烯比硅材料高一个量级^[29], 这为新型谐振式传感器的制作提供了新选择.

在石墨烯应用的研究过程中, 高质量石墨烯的制备成为了制约元件优良性能发挥的关键. 石墨烯的制备可分为“自上而下”和“自下而上”两类, 其中“自上而下”的方法是指从石墨出发, 通过物理或化学方法不断剥离获得单层或少层石墨烯, 包括机械剥离法^[13]、液相剥离法^[30]、氧化还原法^[31,32]等.

“自下而上”的方法是从含碳小分子出发, 通过化学反应将碳原子间的共价键连接起来, 形成二维蜂窝状石墨烯结构, 包括化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法^[33,34]、SiC 表面外延生长法^[35]、有机合成法^[36]等. 随着石墨烯的制备方法日渐成熟, 采用石墨烯制作性能优良的谐振式传感器也成为了可能.

但石墨烯转移方法的优劣直接决定了转移后石墨烯膜的传感性能, 目前常见的石墨烯转移方法主要有聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 转移法^[37]、聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 压印转移法^[38]以及卷对卷 (roll to roll) 转移法^[39]等. 其中 PMMA 转移法是一种较为成熟的石墨烯转移技术, 将旋涂有 PMMA 的石墨烯膜转移到目标衬底上, 然后通过热处理退火工艺或丙酮腐蚀的方法去除石墨烯膜表面的 PMMA 完成转移, 这种方法最大的问题就是 PMMA 无法去除干净. PDMS 压印转移法利用 PDMS 高弹性的特点, 首先刻蚀掉石墨烯的金属基底后, 按压薄膜至目标衬底, 再去除 PDMS. 这种方法虽然避免了 PMMA 的影响, 但是实验工艺复杂、成本较高, 难以用于常规环境下的石墨烯转移. 卷对卷转移法多用于工业中高质量大规模石墨烯膜的转移, 这种方法无聚合物残余, 并可使目标衬底循环利用, 达到成本最小化的目的, 但这种方式转移获得的石墨烯薄膜仍存在裂纹和破损的情况, 可见在石墨烯的制备和转移中仍存在着不同程度的问题. 然而石墨烯谐振器的微纳尺寸以及高精度、高灵敏度的特性, 对石墨烯所制作的谐振敏感元件有着更高的要求. 因此, 降低石墨烯在转移过程中的污染和破损对高性能石墨烯谐振器的研制具有重要的实际意义和应用价值.

迄今为止, 石墨烯谐振器作为研究热点, 其巨大的潜力引起了科研工作者的广泛关注, 但多数仍停留在理论分析及建模仿真层面, 少数的实验性研究也只局限于几个方面, 尚未达到实用化产品的层面, 因此梳理现有工作对后续的石墨烯谐振式传感器的研究具有重要意义. 本文从石墨烯的材料特性以及转移、制备出发, 首先给出了谐振式传感器的基本工作原理, 并讨论了石墨烯常见的转移方法; 之后详细介绍了有关石墨烯谐振器的理论研究和实验研究的现状; 然后重点介绍了石墨烯谐振式压力传感器、石墨烯谐振式加速度计、石墨烯谐振

式质量传感器;最后总结了当前存在的问题、分析了未来的发展趋势,为高性能的石墨烯谐振式传感器进一步发展提供参考.

2 石墨烯谐振器

2.1 谐振式传感器基础理论

基于机械谐振技术,以敏感元件固有的谐振特性随被测量变化规律而实现的传感器称为谐振式传感器.谐振式传感器包括谐振元件、激励单元、检测单元、放大器等,利用正反馈原理形成闭环自激系统.谐振元件在激励单元的作用下产生机械振动,检测单元将振动信号转换为电信号,经过放大器后通过激励单元正反馈到谐振元件,维持谐振系统的稳频振动,通过测量输出频率信号,对谐振元件的谐振状态进行调制,解算被测量大小.

谐振式传感器相比于其他类型的传感器,在保证重复性、稳定性和可靠性的同时,具有更低的功耗、更高的灵敏度和分辨率,适用于压力、质量、加速度、转角、流量、湿度、密度等多种物理量的测量.设计高性能谐振式传感器的首要工作就是要选出稳定性好、品质因数高的弹性谐振敏感材料.因此具有优异机械力学特性的石墨烯材料开始用于制作谐振敏感元件,但其受到转移方法和转移条件的影响,在向目标基底转移的过程中易出现褶皱、裂纹以及孔洞等缺陷.为此,工艺可靠的石墨烯薄膜转移技术成为了制约高性能石墨烯谐振器发展的关键问题之一.

2.2 石墨烯薄膜的转移方法

石墨烯薄膜的制备大多是在金属基底上完成,之后金属基底作为石墨烯生长的催化剂和载体,但这不利于石墨烯的表征和应用,因此,通常需将石墨烯从金属基底转移至目标基底.现阶段常用的转移技术有 PDMS 压印转移法、PMMA 辅助转移法、卷对卷转移法等.

2.2.1 PDMS 压印转移法

PDMS 是石墨烯转移技术中最早被用作支撑材料的聚合物之一,具有高弹性和高稳定性的特点.2009 年,韩国成均馆大学 Kim 等^[40]首次将 PDMS 用于石墨烯转移.首先将 PDMS 压印在 SiO_2 基底上 Ni 薄膜表面的石墨烯上;再将其浸泡在腐蚀液

中溶解掉 Ni 金属,得到 PDMS 和石墨烯的结合体;用去离子水清洗并氮气吹干后,按压到目标基底上;最后,揭掉 PDMS 完成转移.这种转移方式在腐蚀 Ni 金属薄膜时,所耗费的时间过长,且随着石墨烯薄膜的面积增大,刻蚀时间也随之增加.2010 年,韩国成均馆大学 Lee 等^[38]为提升转移效率,对 Ni 金属薄膜的腐蚀提出了改进方案,即在水中通过超声将 PDMS、石墨烯和 Ni 的结合体从 SiO_2 表面剥离.这样增加了 Ni 与腐蚀液的接触面积,大大缩减了 Ni 金属的溶解时间,有效提升了石墨烯的转移速度.

PDMS 压印转移法虽然能够有效地将石墨烯从金属基底转移至目标基底,但转移过程中采用剥离法将 PDMS 与石墨烯分离,容易导致石墨烯与目标基底不够牢固,从而出现石墨烯脱落或破损等问题.

2.2.2 PMMA 辅助转移法

PMMA 辅助转移技术是目前使用最广的石墨烯转移方法.PMMA 与石墨烯之间的作用力极强,可以旋涂在任意基底生长的石墨烯上.2009 年,美国得克萨斯大学奥斯汀分校的 Li 等^[34]用 PMMA 实现了铜箔上的石墨烯转移.首先将 PMMA 乳酸乙酯溶液旋涂在生长好的石墨烯上,进行加热固化;然后腐蚀掉铜箔,得到 PMMA 和石墨烯薄膜的结合体;在去离子水中清洗干净后,再用目标基底进行捞取;烘干后,用丙酮去除 PMMA 完成石墨烯的转移.

与 PDMS 压印转移法相比,以 PMMA 为支撑物得到的石墨烯薄膜更为平整,但仍存在一些褶皱和裂纹.2009 年, Li 等^[37]又指出, PMMA 辅助转移法得到的石墨烯薄膜破损的主要原因这是由于 PMMA 固化后是硬质涂层,限制了石墨烯在目标基底上的自发弛豫,导致石墨烯并未与基底表面完全接触,而这些未与基底接触的地方在去除 PMMA 时容易出现破裂.针对上述现象,该研究团队在 PMMA 和石墨烯转移至目标基底后,再次制备一层 PMMA,通过液体 PMMA 使之前固化的 PMMA 发生溶解,进而使石墨烯薄膜展开,增加与基底之间的贴合度,降低了石墨烯转移过程中的破损率.

随着学者们对 PMMA 辅助转移法的不断改进,石墨烯的破损和褶皱问题已明显得到改善,

但 PMMA 残留问题仍尚未很好地解决. 2011 年, 中国台湾清华大学 Lin 等^[41]研究表明, 石墨烯表面吸附的 PMMA 残留有 1—2 nm 厚, 这对于厚度仅为纳米量级的石墨烯而言影响是巨大的. 随后, 他们进一步研究了退火温度对石墨烯表面 PMMA 去除的影响, 结果表明, 采用空气中退火后再在氢气环境中退火的两步退火方式可以将 PMMA 去除得更加彻底, 但长时间或过高温度的退火处理易造成石墨烯的撕裂和破损^[42]. 对石墨烯转移过程中的 PMMA 退火去除的相关研究表明, 通过选用合适的退火气氛和退火温度, 石墨烯表面的 PMMA 残留可以被有效去除, 从而得到洁净度较高的石墨烯薄膜.

2.2.3 卷对卷转移法

虽然 PMMA 辅助转移法已经相对成熟, 能够得到较为完整、干净的石墨烯, 但其复杂的工艺流程不适合石墨烯的大规模制备, 使用热剥离胶带 (thermal release tape, TRT) 作为临时支撑的卷对卷转移法有着更简单的工艺流程, 并可实现石墨烯薄膜在柔性基底上的转移. 2010 年, 韩国成均馆大学 Bae 等^[43]尝试利用 TRT 进行石墨烯薄膜的转移. 首先, 将 TRT 用辊压的方式与铜箔上的石墨烯紧密贴合; 然后, 利用腐蚀液刻蚀铜箔, 由去离子水清洗干净; 再转移至目标基底上, 加热至热剥离温度后, TRT 从石墨烯表面自动脱落, 完成石墨烯的转移过程.

随着石墨烯转移方法日渐成熟, 将石墨烯薄膜用于高性能谐振器的谐振敏感材料成为可能. 因此, 石墨烯优异的材料特性和机械性能引起了国内外研究者的广泛关注, 进而对石墨烯材料的谐振传感特性开展了深入研究.

2.3 石墨烯谐振器的理论研究

石墨烯谐振特性的理论研究, 主要有经典弹性力学理论、非局部弹性理论、分子结构力学、分子动力学等. 2005 年, 中国香港城市大学 Kitipornchai 等^[44]首先建立了连续薄板模型来研究石墨烯振动特性, 研究了任意两层石墨烯膜之间相互作用对于石墨烯振动频率的影响, 并根据其相互作用进行了公式推导. 他们发现石墨烯的振动基频是由石墨烯膜之间的范德瓦耳斯力和石墨烯层数所决定, 这项工作首次给出了多层石墨烯的任意两层膜

之间范德瓦耳斯力的显式公式, 为石墨烯膜振动特性的理论研究提供了基础. 2008 年, 伊朗沙里夫理工大学 Sakhaee-Pour 等^[45]应用分子结构力学方法研究了单层石墨烯膜的振动特性, 建立了石墨烯膜片在不同边界条件下的谐振频率预测方程, 所得到的结果误差在 3% 以内; 同时分析了手性和边界条件对固有频率的影响, 发现手性和边界条件对石墨烯的高阶振动模态影响更为显著, 对基频几乎没有影响, 这为石墨烯谐振器的结构设计提供了思路. 同年, 瑞典查尔默斯技术大学 Atalaya 等^[46]从原子学方法出发, 推导了一个更简单的连续介质弹性理论模型, 用于模拟悬浮石墨烯膜片的力学性能, 并对其力学特性进行了数值研究. 首次建立了基于连续介质弹性理论的石墨烯薄膜运动方程, 并与实验结果具有极高的一致性, 为后续工作提供了可靠的数学模型. 2009 年, 印度理工学院 Murmu 等^[47]利用非局部弹性理论分析了单层石墨烯的振动特性, 解释了石墨烯纳米结构的小尺寸效应, 研究了周围弹性介质对单层石墨烯基频的影响, 并证明小尺寸石墨烯的基频对于尺寸变化有着极高的敏感度, 这也奠定了制作石墨烯谐振器向小尺寸、高灵敏度发展的趋势.

在 2012—2013 年间, Kwon^[48,49], Kang^[50,51]和 Young^[52]等来自韩国国立交通大学、祥明大学的一批学者相继发文, 探讨了施加外应力后石墨烯谐振器的谐振特性. 他们得到了相近的分析结果, 即通过调节石墨烯和基底之间直流电压, 间接调控石墨烯的初始张力, 而初始张力增大会使石墨烯谐振器的谐振频率增大, 同时品质因数也得到提高. 这部分理论研究为石墨烯谐振式传感器制作与性能提升提供了指导.

可以看出, 针对石墨烯的谐振特性已经有了充分的理论研究, 表明石墨烯用于制作高性能谐振器的可行性, 故在此基础上, 石墨烯谐振器的制作得到了进一步开展.

2.4 石墨烯谐振器的实验研究

随着理论研究的不断完善, 学者们逐渐制备了不同种类的石墨烯谐振器. 2007 年, 美国康奈尔大学的 Bunch 等^[53]首次展示了由单个原子厚的悬浮石墨烯纳米带构成的谐振器, 其结构如图 1(a) 所示. 单层石墨烯通过机械剥离的方法制备并被转移至 SiO₂ 沟槽上, 石墨烯纳米带的两端利用范德

瓦耳斯力被牢牢吸附在 SiO_2 衬底上, 通过静电驱动的方式激发石墨烯产生周期性振动, 并利用光干涉法测得室温下不同尺寸石墨烯的谐振频率、振幅与品质因数. 最终实验中制备的 33 个谐振器的谐振频率范围为 1—170 MHz, 品质因数范围为 20—850. 这项作为学者们提供了静电激励、光热激励两种不同的激振方案, 给出了在施加预应力条件下石墨烯基频的计算公式, 证实了用石墨烯来制作谐振器的可行性, 为后续石墨烯谐振器的研究打下了坚实的基础.

2008 年, 西班牙巴塞罗那自治大学 Garcia-Sanchez 等 [54] 通过一种扫描探针式显微镜研究了室温下不同尺寸石墨烯纳米片的振动性质, 测量了静电驱动下的双端固支多层石墨烯纳米片的振动模态, 如图 1(b) 所示. 在实验中所测得的谐振频率与有限元建模得到的值相符, 最大振动幅值发生在

石墨烯自由边缘, 明显高于中间部分的振动幅值, 该振动模态被认为是不均匀应力导致的, 这一点也在后来被证实是正确的 [55,56].

随着石墨烯谐振器向集成化机电系统的逐步发展, 石墨烯的电学激振、拾振成了亟需解决的问题. 在 2009 年, 美国哥伦比亚大学 Hone 课题组 [57] 制作了单层石墨烯谐振器, 并实现了一种纯电学的高频混合方法来驱动和检测石墨烯的振动, 谐振器结构如图 1(c) 所示. 在实验中, 测试了谐振器对质量和温度变化的响应, 发现随着温度的降低, 谐振频率提高, 品质因数增大, 在真空条件下, 当温度降低到 5 K 时, 石墨烯谐振器的品质因数可达到 14000. 这项工作给出了石墨烯谐振状态的纯电学激励、检测的实验方案, 使得学者们可以根据不同需求采用电学、光学或光电混合式的激励、检测方案.

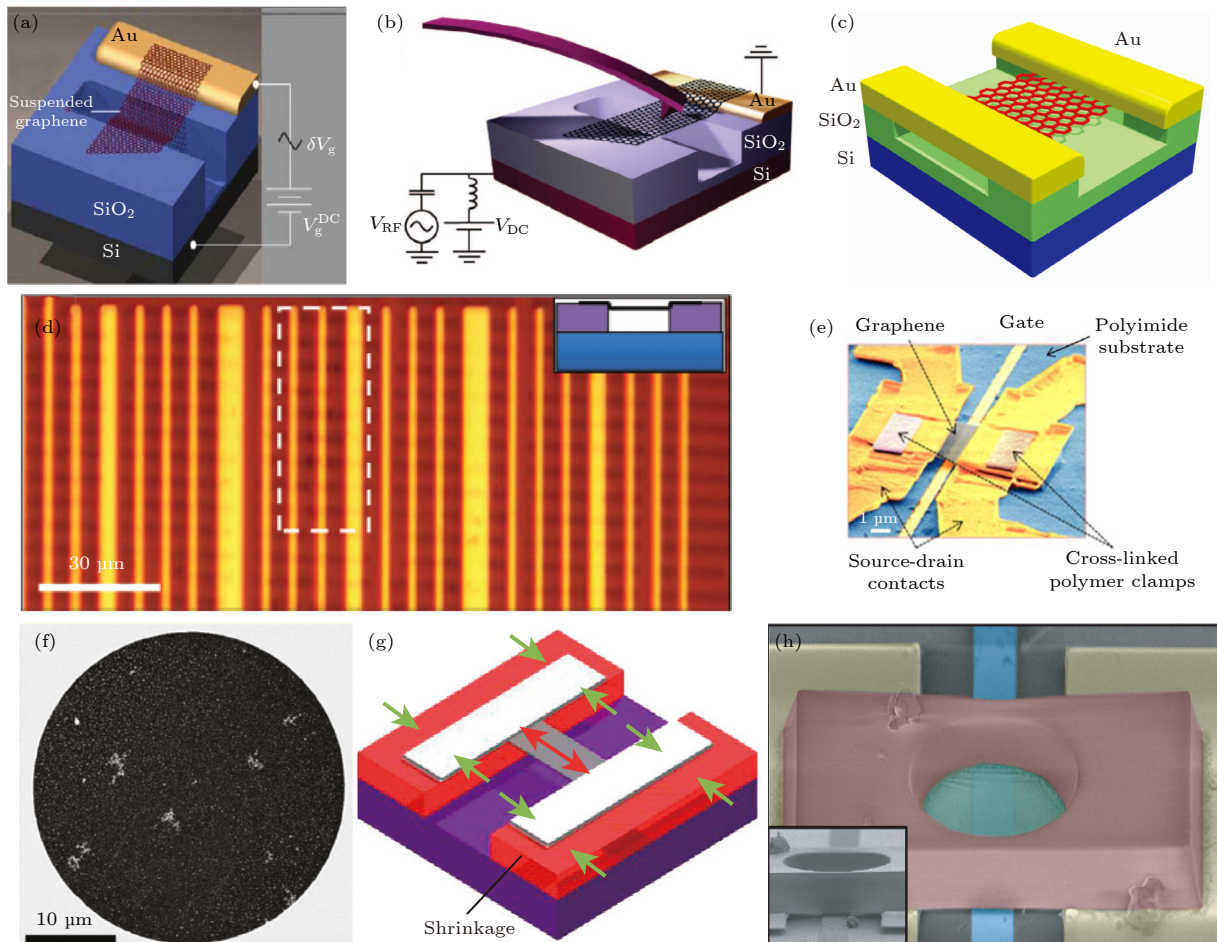


图 1 不同大学制作的石墨烯谐振器结构示意图 (a) 康奈尔大学 [53]; (b) 巴塞罗那自治大学 [54]; (c) 哥伦比亚大学 [57]; (d) 康奈尔大学 (阵列式) [58]; (e) 石溪大学 [59]; (f) 康奈尔大学 (圆形) [60]; (g) 东京大学 [61]; (h) 哥伦比亚大学 [62]

Fig. 1. Schematic diagrams of the structure of graphene resonators made by different universities: (a) Cornell University [53]; (b) Autonomous University of Barcelona [54]; (c) Columbia University [57]; (d) Cornell University (array) [58]; (e) Shixi University [59]; (f) Cornell University (circular) [60]; (g) University of Tokyo [61]; (h) Columbia University [62].

2010年,美国康奈尔大学 van der Zande 等^[58]利用 CVD 法制备了阵列式悬浮单层石墨烯薄膜谐振器,见图 1(d). 通过光电驱动和检测技术来测量其谐振特性,研究发现可通过改变温度和静电电压来实现谐振频率的调谐,在常温、压力小于 5×10^{-5} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$) 实验环境下,品质因数为 250. 而当温度达到 9 K 时,品质因数可达 9000,证明了品质因数随着温度降低而提高. 在此基础上,美国石溪大学的 Guan 等^[59]便结合衬底弯曲和静电门控,设计了图 1(e) 所示的谐振器,完成了石墨烯纳米机电谐振器在柔性基底上的制备和表征,实现了石墨烯中应变的独立调谐.

2011年,美国康奈尔大学的 Barton 等^[60]通过 CVD 法得到单层石墨烯,用于制作不同直径的圆形石墨烯谐振器,结构如图 1(f) 所示. 实验观察到谐振器的品质因数在 0—25 μm 的直径范围内,随着膜直径的增大而显著提高,并得到了室温下高达 2400 ± 300 的品质因数,比之前观察到的单层石墨烯的品质因数大 1 个数量级. 2012年,日本东京大学的 Oshidari 等^[61]提出了一种利用抗收缩材料 SU-8 胶制作石墨烯谐振器的方法,石墨烯谐振器如图 1(g) 所示. 利用 SU-8 胶的收缩性将拉伸应变施加到石墨烯上,观察到退火后石墨烯应力的改变导致谐振器的谐振频率和品质因数的增加,其中最佳样品的品质因数超过 7000. 2013年,美国哥伦比亚大学 Lee 等^[62]用 SU-8 胶固定化学气相沉积生成的圆形石墨烯薄膜边缘,制备了圆膜鼓形

石墨烯谐振器,其结构如图 1(h) 所示. 研究发现附加的 SU-8 胶能够增加悬浮石墨烯圆膜的机械刚度,有效消除了边缘模式,提高了谐振器的机械响应特性. 这部分工作使用 SU-8 胶调节薄膜应变以改善谐振器的性能,这种通过改变薄膜刚度实现调谐的方式也为石墨烯谐振器的设计开拓了思路.

2018年,英国爱丁堡大学 Al-Mashaal 等^[63]开发出了毫米量级的大尺寸石墨烯谐振器,通过电学激振/拾振的方式实现方形膜和圆形膜谐振频率的检测. 对于不同的直流调谐电压,方形膜比圆形膜能更好地调谐灵敏度,而对于不同的交流调谐电压,两种类型膜的调谐灵敏度基本相同. 同时实验结果表明,这种大尺寸的石墨烯谐振器能够在可听范围内实现低频振动,有望提升麦克风和助听器等设备的灵敏度. 2019年,美国俄勒冈大学 Miller 和 Alemán 等^[64]制备了一款圆膜鼓形石墨烯谐振器,并采用空间光实现谐振器的激励与检测,实验中直径为 3 μm 的圆膜形石墨烯谐振器的谐振频率为 15.7 MHz,品质因数为 120. 这种空间光学的方法可以实现对石墨烯薄膜任意位置谐振状态的激励与检测,这是电学方法难以实现的.

表 1 列出了近年来石墨烯谐振器的关键性能参数^[53,57–61,64–67,69]. 可以看出,现阶段制备的石墨烯谐振器多采用机械剥离法或 CVD 法制备石墨烯,并通过电学或光学激振、拾振的方式实现谐振频率的检测. 值得注意的是,品质因数在低温、低压的环境下明显更高,这也为后续的谐振式传感器的应用环境指明了方向.

表 1 石墨烯谐振器性能指标对比

Table 1. Comparison of performance indicators of graphene resonant pressure sensors.

制备方法	层数	固支方式	谐振频率 f/MHz	品质因数 Q	激励方式	检测方式	实验环境 (温度, 压强 P/Pa)	文献
机械剥离法	1—224	双端固支	1—170	20—850	电学/空间光	空间光	室温, $P < 1.3 \times 10^{-4}$	[53]
	1	双端固支	30—120 30—120	12514000	电学	电学	室温, $P < 1.3 \times 10^{-3}$; 5 K, $P < 1.3 \times 10^{-3}$	[57]
	<5	双端固支	108—122	—	电学	电学	室温, $P < 6.7$	[59]
	~31	圆形固支	1—30	2400 ± 300	空间光	空间光	室温, $P < 0.79$	[60]
	2—5	双端固支	8—23	7000	热噪声	电学	室温, $P < 10^{-3}$	[61]
	1	圆形固支	15.7	120	空间光	空间光	室温, $P = 1.013 \times 10^5$	[64]
	1	周边固支	30—90	25	空间光	空间光	室温, $P = 27—3 \times 10^4$	[65]
CVD法	~30	圆形固支	12—16	1—100	空间光	空间光	室温, $P = 8 \times 10^2—10^5$	[67]
	1	双端固支	5—75	259000	电学/空间光	电学/空间光	室温, $P < 6.7 \times 10^{-3}$; 10 K, $P < 6.7 \times 10^{-3}$	[58]
	30—60	双端固支	0.060—0.204	81—103	光纤光	光纤光	室温, $P = 10^{-2}—10^5$	[66]
	~13	圆形固支	0.509—0.542	13.3—16.6	光纤光	光纤光	室温, $P = 10^5—2.99 \times 10^5$	[69]

3 石墨烯谐振式传感器

随着石墨烯谐振特性的理论研究逐渐深入, 以及各类石墨烯谐振器的成功制备, 学者们已经证明了石墨烯的谐振特性对压力、加速度、质量等物理量敏感度较高, 有望制备新型石墨烯谐振式传感器. 因此本节针对石墨烯谐振式压力传感器、加速度计以及质量传感器的研究情况进行介绍.

3.1 石墨烯谐振式压力传感器

随着石墨烯谐振器逐渐被证明可用于检测压力后, 谐振式压力传感器的材料有了新的选择, 有

望制备出超高灵敏度的石墨烯谐振式压力传感器, 突破硅材料难以微型化、集成化的瓶颈, 弥补传统硅谐振式传感器在微压测量领域的不足.

在 2008 年, 美国康奈尔大学的 Bunch 等^[65]通过机械剥离法得到的石墨烯薄膜悬浮在刻蚀好的氧化硅孔上, 形成边长为 $4.75\ \mu\text{m}$ 的方形密闭空腔, 如图 2(a) 所示. 通过在薄膜上施加压力, 测量单层石墨烯的弹性常数和质量, 证明了单层石墨烯膜具有不透气的特性. 这项研究还采用光学激振、拾振的方式检测到悬浮石墨烯的谐振频率随环境压力变化而改变, 从而证明了采用石墨烯制作谐振式压力传感器的可行性.

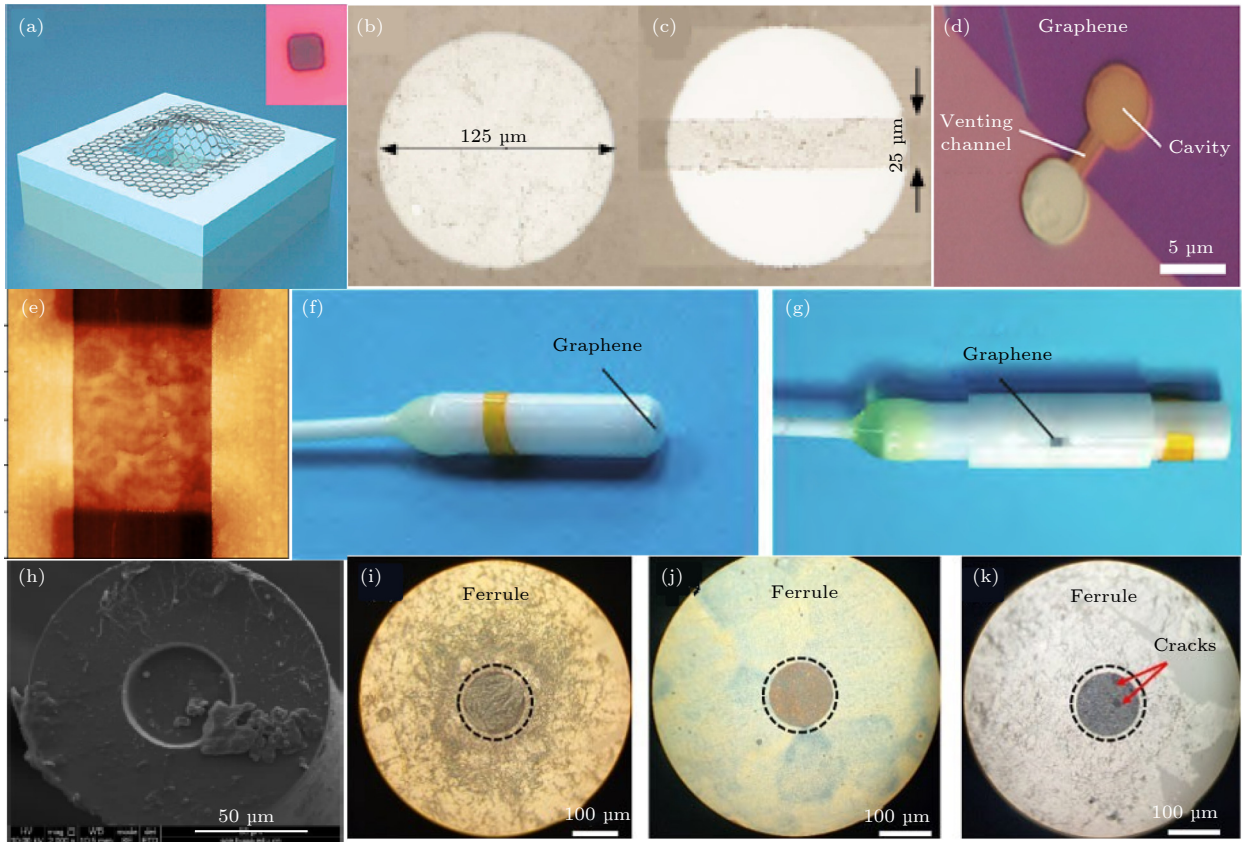


图 2 石墨烯谐振式压力传感器结构示意图 (a) 康奈尔大学制作的石墨烯谐振器的光学图像^[65]; (b) 香港理工大学使用的陶瓷插芯^[66]; (c) 香港理工大学使用的石墨烯纳米带^[66]; (d) 代尔夫特大学制造的哑铃形挤压膜石墨烯压力传感器^[67]; (e) 原子力显微镜下的悬浮石墨烯束, 其中氧化物为黑色, 石墨烯束为橙色^[68]; (f) 封闭腔式 F-P 谐振传感器^[69]; (g) 开放腔式 F-P 谐振传感器^[69]; (h) 单模光纤与石英毛细管熔接制成的石墨烯谐振探头^[70]; (i) 经丙酮蚀刻处理后的插芯上石墨烯膜显微图像^[71]; (j) 350 °C 退火处理的插芯上石墨烯膜显微图像^[71]; (k) 经丙酮蚀刻和退火处理的插芯上石墨烯膜显微图像^[71]

Fig. 2. Schematic diagram of the structure of graphene resonant pressure sensor: (a) Optical image of graphene resonator made by Cornell University^[65]; (b) ceramic ferrules used by the Hong Kong Polytechnic University^[66]; (c) graphene nanoribbons used by the Hong Kong Polytechnic University^[66]; (d) dumbbell shaped squeeze-film graphene pressure sensor made by Delft University^[67]; (e) suspended graphene beam under atomic force microscope, in which the oxide is black and the graphene beam is orange^[68]; (f) closed cavity F-P resonant sensor^[69]; (g) open cavity F-P resonant sensor^[69]; (h) graphene resonant probe made by fusion of single-mode optical fiber and quartz capillary^[70]; (i) microscopy image of graphene on the ferrule treated by acetone etching^[71]; (j) microscopy image of graphene on the ferrule treated by 350 °C annealing^[71]; (k) microscopy image of graphene on the ferrule treated by acetone etching and annealing^[71].

2014 年, 中国香港理工大学 Ma 等^[66]将 CVD 法制备的石墨烯薄膜转移附着在陶瓷插芯端面, 如图 2(b) 和图 2(c) 所示, 并利用光纤激励和检测的方式制作了光纤石墨烯压力谐振器. 谐振器的品质因数和谐振频率随着真空度的增大而增大, 当真空度达到 1×10^{-4} mbar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) 时, 谐振频率达到 135 kHz, 品质因数达到 81. 这项工作首次完成了全光纤光学系统与石墨烯陶瓷插芯式压力谐振器的集成, 为光学激振、拾振的石墨烯谐振式压力传感器打下了坚实的基础.

2016 年荷兰代尔夫特大学 Dolleman 等^[67]基于薄膜谐振频率与压力的关系, 制作了一种石墨烯谐振式压力传感器, 如图 2(d) 所示. 该传感器在 Si/SiO₂ 的基底上制作了一个哑铃状的空腔, 石墨烯膜覆盖了哑铃的一端及哑铃杆的部分, 与传统的压力传感器相比, 此结构具有一个开放的气孔, 可以保持石墨烯腔内的平均压力与外界环境的压力相等. 在传感器工作时, 气体被压缩在空腔内无法溢出, 导致石墨烯薄膜的谐振频率发生变化. 施加的压力与谐振频率存在的关系为

$$f_{\text{res}}^2 = f_0^2 + \frac{\rho_{\text{amb}}}{4\pi^2 g_0 \rho h}, \quad (1)$$

其中, f_{res} 表示外界压力为 ρ_{amb} 时薄膜的谐振频率, f_0 为真空薄膜的谐振频率, g_0 为薄膜与基底之间的间隙, ρh 为单位面积方形薄膜的质量. 实验结果表明, 制作了石墨烯谐振式传感器在低压下灵敏度可达 90000 Hz/kPa, 在大气压附近灵敏度达到 10000 Hz/kPa.

2017 年, 荷兰代尔夫特大学 Vollebregt 等^[68]研究了石墨烯薄膜与衬底的间隙大小对传感器灵敏度的影响. 他们将催化剂钼作为牺牲层, 通过改变其厚度来控制石墨烯与硅衬底之间的距离, 其原子力显微镜表征见图 2(e). 研究者制作了不同间隙的石墨烯谐振式压力传感器, 测定其谐振频率及品质因数. 实验结果表明在 1—10 kPa 低压环境下, 所制作的悬浮石墨烯压力传感器的谐振频率随压力增大而增大, 而品质因数因黏性力作用而减小, 且间隙为 100 nm 的石墨烯谐振传感器灵敏度可达 3100 Hz/kPa, 高压环境下仍可达 1650 Hz/kPa. 这项工作不仅指出了石墨烯薄膜和衬底间距离与谐振性能的关系, 还提出了一种全新的表面微加工制造的悬浮石墨烯压力传感器, 同时所制作的石墨烯谐振式压力传感器的灵敏度比最先进的 MEMS 的

压膜式传感器高 45 倍, 而使用的膜面积仅为 1/25.

2017 年, 北京航空航天大学 Li 课题组^[69]制作了一种光纤法布里-珀罗 (Fabry-Perot, F-P) 干涉腔谐振式压力传感器. 采用的石墨烯薄膜厚度约为 4.13 nm, 一种是封闭腔, 直接将石墨烯薄膜转移至光纤端面, 如图 2(f) 所示; 另一种是开放腔, 将石墨烯薄膜转移到 ZrO₂ 端面, 再用一个套圈将 ZrO₂ 和光纤头对准, 形成了开放式的空气腔, 见图 2(g). 通过光干涉激励和检测的方式, 测得开放腔式石墨烯谐振压力传感器在 101—300 kPa 压力下, 灵敏度约为 135 Hz/kPa, Q 值约为 13.3—16.6, 线性度误差为 5.16%. 除此之外, 还给出了谐振频率和压力差的理论变化关系, 发现谐振频率的三次方与压力差成正比, 并对实验结果远低于预期的原因进行分析, 认为是石墨烯薄膜在转移中的污染破坏、石墨烯薄膜的预应力效应以及空气中夹紧膜片的边界不稳定性所导致. 2019 年, 同一课题组的李子昂等^[70]制作了一种基于光纤 F-P 结构的石墨烯谐振式压力传感器. 该传感器使用外径 125 μm , 内径 50 μm 石英毛细管作为石墨烯的基底, 将石英毛细管与单模光纤进行熔接后, 再将厚度约 10 层的石墨烯薄膜转移至石英毛细管端面, 制作得到石墨烯谐振探头, 其显微图像如图 2(h) 所示. 在室温下通过光学激振、拾振的方法进行实验, 测得传感器在 0—68.95 kPa 压力范围内, 灵敏度可以达到 2930 Hz/kPa, 约为 2017 年实验结果的 22 倍, Q 为 10.24, 且随着压力的不断增大, 谐振频率不断增大, 品质因数也在不断提高. 2021 年, 该课题组的 Liu 等^[71]对石墨烯表面 PMMA 的去除方式进行分析, 比较了丙酮汽化、退火处理、丙酮汽化后退火等 3 种不同 PMMA 去除方法对石墨烯薄膜谐振的影响, 并对其表面形貌进行了显微表征, 如图 2(i)—(k) 所示. 可以看出丙酮汽化所得的石墨烯薄膜有明显的皱褶存在, 而 350 °C 热退火处理的薄膜更为平整与清洁, 丙酮汽化后退火所得的石墨烯薄膜发生了破损. Liu 等^[71]还通过实验证明了在 350 °C 的温度下进行退火处理所获得的石墨烯薄膜与衬底的附着力更好, 悬浮膜片的张力更大, 并在此基础上制作了光纤 F-P 干涉腔石墨烯谐振式压力传感器. 在压强为 2 Pa、室温的实验环境下, 退火处理的石墨烯谐振器的谐振频率为 481 kHz, Q 可达 1034, 这部分工作为后续石墨烯谐振式压力传感器的设计提供了颇具价值的参考.

表 2 石墨烯谐振式压力传感器性能指标对比

Table 2. Comparison of performance indicators of graphene resonant pressure sensors.

层数/层	形状	长度或直径/ μm	激励方式	检测方式	测压范围/Pa	谐振频率 f	品质因数 Q (室温)	压力灵敏度 ($\text{kHz}\cdot\text{kPa}^{-1}$)	文献
1—75	正方形	4.75	空间光	空间光	10^{-4} — 10^5	30—90 MHz	~ 25	—	[65]
多层	圆形	125	光纤光	光纤光	10^{-2} — 10^5	60—204 kHz	81—103	/	[66]
少层	圆形	5	空间光	空间光	8×10^2 — 10^5	12—16 MHz	1—100	10—90	[67]
多层	正方形	4	空间光	空间光	10^2 — 10^5	15.5—25.5 MHz	50—80	1.65—3.10	[68]
13	圆形	125	光纤光	光纤光	$(1-2.99)\times 10^5$	509—542 kHz	13.3—16.6	0.135	[69]
10	圆形	125	光纤光	光纤光	$0-6.895\times 10^4$	1.43—1.64 MHz	10.2—13.9	2.93	[70]
10	圆形	125	光纤光	光纤光	$2-10^5$	481—760 kHz	110—1034	1—110.4	[71]

2019年,荷兰代尔夫特理工大学 Lee 等 [72] 针对石墨烯谐振式压力传感器的密封谐振腔泄漏,通过研究密封腔和非密封腔的泄漏率,发现气体是通过石墨烯薄膜和 SiO_2 基底之间的缝隙进入谐振腔,降低了谐振腔的气密性.因此利用电子束诱导沉积技术,在悬浮的石墨烯薄膜边缘沉积 SiO_2 ,增大石墨烯与基底间的作用力,并通过实验验证了此方法可以显著降低石墨烯谐振腔的气体泄漏,从而使制作的石墨烯谐振式压力传感器具有更优异的稳定性.这种新型石墨烯膜密封方式可改善密封性,用于高性能压力传感,极大地推进了石墨烯谐振式压力传感器向产业化发展.

将近年的石墨烯谐振式压力传感器实验结果进行对比,如表 2 所列 [65–71].石墨烯谐振式压力传感器虽使用了不同形状和厚度的石墨烯薄膜,但是都选择采用光学激励和检测的方式进行谐振性能的评估,得到超高的灵敏度.其中,北京航空航天大学 Li 课题组 [71] 所制备的石墨烯谐振式压力传感器的灵敏度最高可达 110 kHz/kPa ,为现阶段灵敏度最高值.同时我们注意到,现阶段所制备的石墨烯谐振式压力传感器的高灵敏度与高品质因数多在高真空度的环境下所得,表明此类传感器更适用于微压测量,有望应用于航空航天、深空探测等领域.基于石墨烯的谐振式压力传感器已展现出了比传统硅和石英晶体等材料更优异的性能,但迄今为止,大多数的石墨烯谐振式传感器的性能都是在实验环境中测定的,同时其稳定性难以保证,这也是我们接下来将攻克的难题.

3.2 石墨烯谐振式加速度计

随着石墨烯谐振式压力传感器的成功制作,航空航天领域对于高灵敏度、微小型化的谐振式加速

度计同样提出了更高的要求,因此基于石墨烯优秀的谐振性能,学者们展开了石墨烯谐振式加速度计的研究.

2012年,韩国国立交通大学 Kang 等 [73] 首次研究了石墨烯纳米带的高灵敏度谐振式加速度计,通过经典分子动力学模拟了其静态及动态性能,模型示意图如 3(a) 所示.其中,石墨烯纳米带双端固支在基底上,形成一个等效的平行板电容器,加速度引起的应力使机械振动状态发生变化,导致石墨烯纳米带电导率和平行板电容改变,最后可通过振动频移或电容变化来实现加速度传感.他们通过分子动力学仿真,得到了在初始应变为 0 和 8.3×10^{-4} 下的加速度-频率关系曲线,两者具有非常好的对数线性关系,并指出石墨烯纳米带的平均品质因数随加速度的增大而显著降低.此研究证明了石墨烯可用于制成各种结构的加速度计,为石墨烯谐振式加速度计的研究提供了重要参考.

2013年,韩国国立交通大学 Byun 等 [74] 将微小质量 (4.0152×10^{-22} — $4.0152\times 10^{-20}\text{ g}$) 附加到石墨烯纳米带上用于敏感加速度,模型示意图见图 3(b).他们通过经典分子动力学模拟的方法,研究了不同附加质量引起的不同加速度变化,测量了石墨烯谐振式加速度计的谐振频率,如图 3(c) 所示.发现随着加速度的增大,谐振频率增加,但增加的速率变慢,因此可通过增加附着质量来降低传感器的灵敏度.随后在 2014 年, Kwon 等 [75] 采用经典分子动力学研究了一种超高灵敏度的十字形石墨烯谐振式加速度计.再次证明谐振频率在以对数形式表示时,加速度-频率具有良好的线性关系,且当加速度大于 10^{14} m/s^2 时,谐振频率随加速度的增大而增大.这项工作挖掘了石墨烯谐振式加速度计在高加速度情况下的良好潜力.

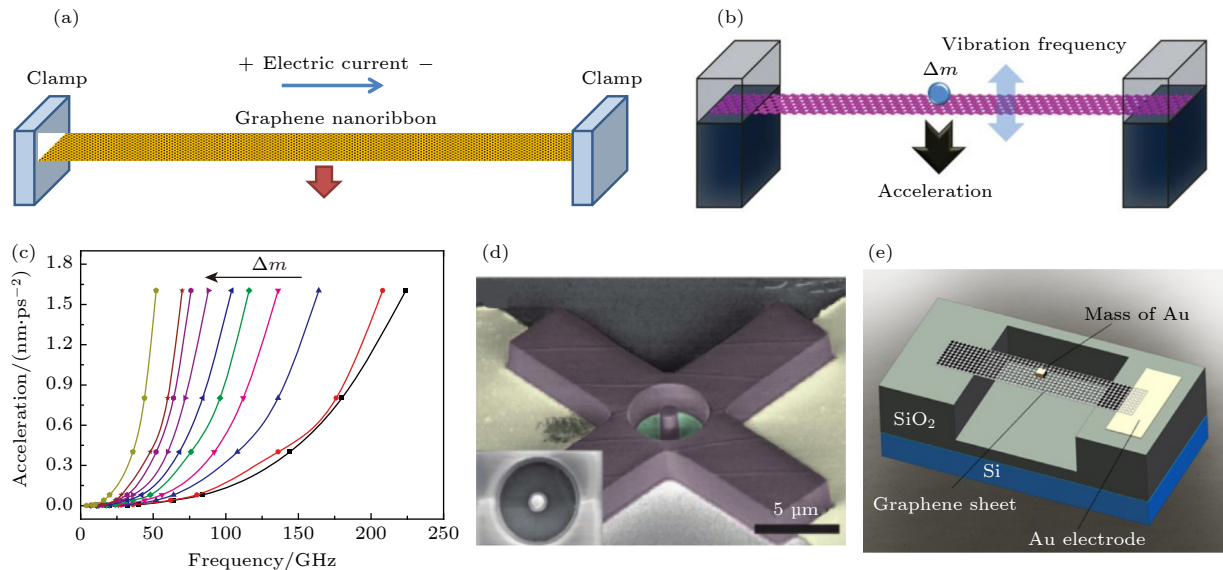


图 3 石墨烯谐振式加速度计结构及其性能测试 (a) 韩国国立交通大学设计的石墨烯谐振式加速度计^[73]; (b) 在石墨烯谐振式加速度计上附着微小质量^[74]; (c) 不同附着质量的频率-加速度关系曲线^[74]; (d) 美国哥伦比亚大学设计的鼓式石墨烯谐振式加速度计^[62]; (e) 中国国防科技大学设计的石墨烯谐振式加速度计^[76]

Fig. 3. Structure and performance test of graphene resonant accelerometer: (a) Graphene resonant accelerometer designed by Korea National Jiaotong University^[73]; (b) small mass attached to graphene resonant accelerometer^[74]; (c) accelerations against frequency for different attached masses^[74]; (d) drum graphene resonant accelerometer designed by Columbia University, USA^[62]; (e) graphene resonant accelerometer designed by National University of Defense Technology, China^[76].

表 3 石墨烯谐振式加速度计性能指标对比

Table 3. Comparison of performance indicators of graphene resonant accelerations.

分析方法	薄膜形状	长度或直径	激励方式	检测方式	谐振频率 f	文献
分子动力学仿真	长方形	10.8 nm×0.7 nm	电学	电学	0—250 GHz	[73]
		12.0 nm×0.7 nm			0—225 GHz	[74]
		1.2 μm×1.0 μm			0—10 MHz	[76]
实验	圆形	3—10 μm	电学	电学	1—10 MHz	[62]

2015 年, 美国哥伦比亚大学 Lee 等^[62]设计了一种用于高加速度值测量的石墨烯鼓形谐振式加速度计, 如图 3(d) 所示. 完成鼓形石墨烯谐振式加速度计初步制备后, 将一块 SU-8 胶附着于石墨烯圆膜上, 通过 SU-8 胶来敏感加速度, 改变石墨烯的谐振特性, 解算出加速度信息. 通过此加速度计测得的传导放大电流预计比电容传感机制大 6 个数量级, 证明了石墨烯加速度计在高加速度值的测量中明显优于传统加速度计.

2017 年, 中国国防科技大学 Jie 等^[76]通过有限元分析软件 COMSOL Multiphysics 仿真研究了石墨烯谐振式加速度计, 加速度谐振敏感结构如图 3(e) 所示. 他们设计的加速度计在普通石墨烯谐振腔结构的基础上, 在石墨烯薄片表面附加一个质量块, 分析了石墨烯薄膜的尺寸与质量块位置对

谐振频率的影响, 得到加速度与石墨烯谐振频率之间的定量关系. 同时分析了石墨烯膜的阻尼变化与谐振频率的关系, 结果表明膜的阻尼变化对品质因数的影响更大, 对谐振频率影响较小, 且品质因数随石墨烯膜的自由边尺寸减小而增大. 这项工作为石墨烯谐振器的加速度传感的结构设计奠定了基础.

表 3 整理了近年石墨烯谐振式加速度计的重要性能参数^[62,73,74,76], 可以看出石墨烯谐振式加速度计的研究相对较少, 且大多处于仿真研究的阶段. 但表 3 中无论是仿真研究还是实际制作的石墨烯谐振式加速度计, 都采用了电学激励和电学检测的方式. 同时现阶段有关石墨烯谐振式加速度计的研究表明^[62], 石墨烯谐振式加速度计在高加速度值测量领域中明显优于传统谐振式加速度计.

3.3 石墨烯谐振式质量传感器

随着纳米技术的不断发展, 如何实时准确地测量这些纳米物质的质量成为了急需解决的难题, 石墨烯谐振式质量传感器的出现为微小质量的实时检测提供了可能, 有望检测到惰性气体、原子尘埃等微小物质的质量. 最早在 2007 年, 伊朗谢里夫理工大学的 Sakhaee-Pour 等^[77]使用分子结构力学建模研究了单层石墨烯谐振式质量传感器, 分析了不同质量分布对谐振频率的影响. 证明这种谐振器具有 10^{-21} g 量级的质量和原子粉尘检测能力, 并随着石墨烯薄膜的长宽比增大, 灵敏度随之提高.

针对石墨烯谐振腔在质量传感中易出现非线性振动现象, 学者们对石墨烯谐振式质量传感器的机械振动特性展开了研究, 指出非线性振动可以提高石墨烯谐振器的检测灵敏度. 2009 年, 瑞典查尔姆斯理工大学的 Atalaya 等^[78]设计了如图 4(a) 所

示的结构. 其中悬浮石墨烯薄膜的边缘被夹紧, 在石墨烯下方放置静电栅驱动石墨烯薄膜的振动, 并通过数值计算, 证明了通过静电驱动方形石墨烯纳米谐振器进入非线性区域, 可以同时测得纳米粒子的质量和位置. 2012 年, 韩国延世大学的 Dai 等^[79]、美国波士顿大学的 Jiang 等^[80]分别利用连续介质弹性模型和经典分子动力学模拟的方法, 研究了石墨烯谐振式质量传感器的非线性振动对谐振器检测灵敏度的影响, 验证了将石墨烯谐振式质量传感器驱动到非线性振荡状态, 可以显著提高其质量灵敏度的结论. 这部分工作指明了石墨烯谐振器作为质量传感器的设计原则, 对石墨烯谐振式质量传感器的灵敏度检测有着重要意义, 为学者们接下来的工作奠定了方向.

2011 年, 加拿大曼尼托巴大学的 Arash 等^[81]使用分子动力学仿真研究了 5 种不同的惰性气体

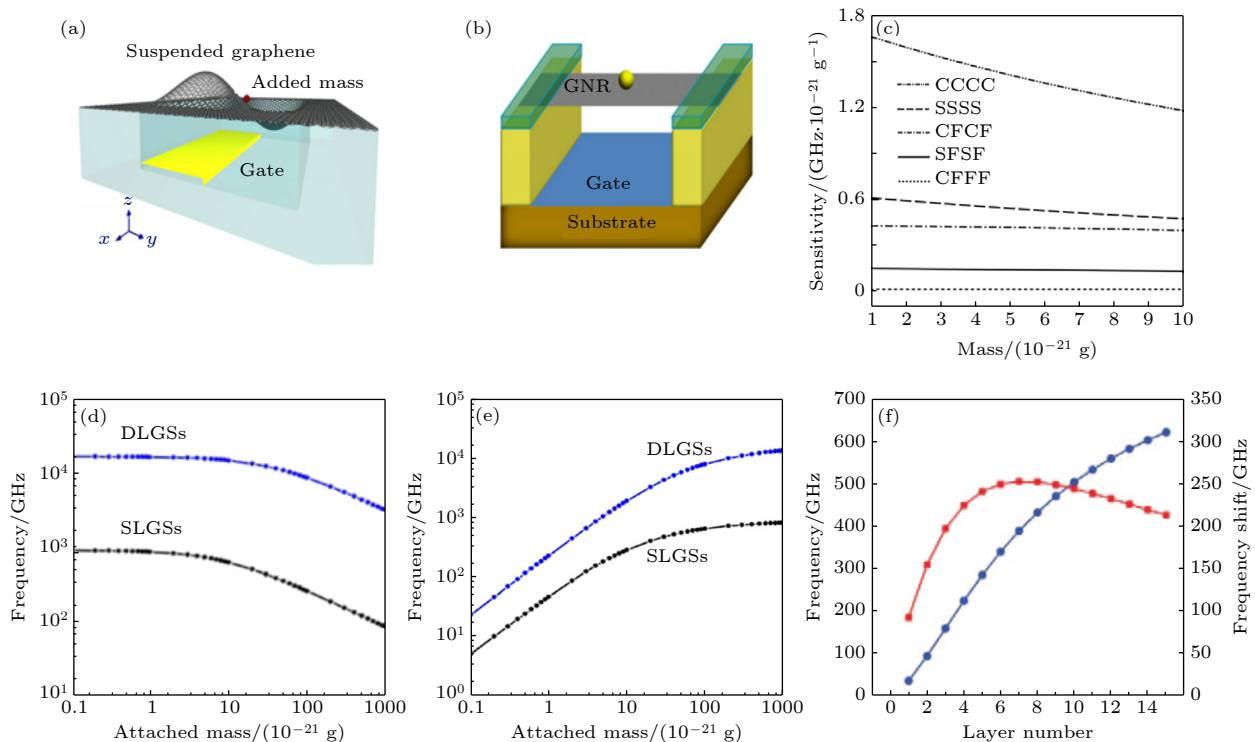


图 4 石墨烯谐振式质量传感器及其性能表征 (a) 查尔姆斯理工大学设计的石墨烯谐振式质量传感器^[78]; (b) 韩国世明大学设计的石墨烯谐振式质量传感器^[83]; (c) 石墨烯谐振式质量传感器在不同边界条件下的灵敏度^[84]; (d) 单层和多层石墨烯的谐振频率-质量变化曲线^[85]; (e) 单层和多层石墨烯的谐振频移-质量变化曲线^[85]; (f) 谐振频率和频移与质量的关系曲线, 蓝色曲线表示谐振频率随石墨烯层数的变化, 红色曲线表示频移随石墨烯层数的变化^[86]

Fig. 4. Graphene resonant mass sensor and its performance characterization: (a) Graphene resonant mass sensor designed by Chalmers University of Technology^[78]; (b) graphene resonant mass sensor designed by Semyung University^[83]; (c) sensitivity of graphene resonant mass sensor under different boundary conditions^[84]; (d) resonant frequency mass variation curve of monolayer/multilayer graphene films^[85]; (e) frequency shift mass curve of monolayer/multilayer graphene films^[85]; (f) relation curve of resonant frequency and frequency shift with mass, the blue curve represents the change of resonant frequency with the number of graphene layers, and the red curve is the change of frequency shift^[86].

(He, Ne, Ar, Kr 和 Xe) 吸附在单层石墨烯膜上的振动性质, 分别对四端固支 (CCCC) 和两端固支 (CFCF) 的单层石墨烯膜进行仿真研究. 结果表明, 边长为 10 nm 的石墨烯薄膜谐振式质量传感器的分辨力可达到 10^{-21} g, 并可以通过减小石墨烯尺寸检测更微小的质量. 这项工作证实了质量传感器用于原子气体质量检测的可行性, 并发现每一种气体原子都有一个独特的质量灵敏度区域, 我们可以通过识别不同的质量灵敏度区域, 区分不同的惰性气体原子类型.

2013 年, 日本信州大学的 Natsuki 课题组^[82]采用连续介质弹性模型和瑞利能量法, 对单层圆形石墨烯膜的振动频率特性进行分析. 利用这两种研究手段对质量传感器的附加质量与振动频率之间的关系进行了模拟, 可检测到 10^{-24} g 数量级的质量. 当质量大于 10^{-24} g 时, 振动频率与频移存在线性对数关系, 随着附着在薄膜中心的质量增加, 振动频率减小而频移增大, 且振动频率随纵横比的增大而减小. 韩国世明大学的 Kwon 等^[83]通过分子动力学的方法研究了悬浮石墨烯质量传感器的谐振性能, 并通过计算表明如图 4(b) 所示双端固支结构的谐振器可达到 10^{-24} g 的质量分辨力. 迄今为止, 这两部分工作是石墨烯谐振式传感器可检测到的最小质量.

2013 年, 中国台湾昆山科技大学的 Lee 等^[84]用 ANSYS 软件对单层石墨烯谐振式质量传感器的谐振频率和灵敏度进行了原子有限元模拟研究, 分析了单层石墨烯谐振式质量传感器的动态特性, 结果表明附加质量位于谐振腔中心时, 谐振器的灵敏度最高. 此外还重点研究了石墨烯薄膜不同的边界条件方式对谐振器灵敏度的影响, 分别采用 CCCC、四端简支 (SSSS)、CFCF、两端简支 (SFSF) 和一端固支 (CFFF) 这 5 种不同边界条件, 如图 4(c) 所示, 得到了不同边界条件下谐振式质量传感器的灵敏度大小关系为 $CCCC > SSSS > CFCF > SFSF > CFFF$. 此工作指出采用 CCCC 的边界条件, 可以获得更高的质量灵敏度, 对后续设计高灵敏度石墨烯谐振式质量传感器有很大的帮助. 这些工作通过不同的理论模型与仿真手段研究了不同形状的单层石墨烯薄膜用于质量传感的可行性, 分析了薄膜的尺寸、厚度、附着质量等因素对石墨烯谐振式质量传感器的影响.

在研究单层石墨烯薄膜质量传感器的基础上,

Natsuki 等^[85]利用连续介质弹性理论建模分析了双层石墨烯薄膜和单层石墨烯薄膜对谐振器灵敏度的影响. 图 4(d) 和图 4(e) 显示了在相同纵横比下, 单层石墨烯膜和双层石墨烯膜的谐振频率和频移与质量的关系变化曲线, 无论是单层还是双层石墨烯薄膜, 其谐振频率都随质量的增加而减小, 但双层石墨烯薄膜的谐振频率高于单层石墨烯薄膜; 同时, 谐振器的频移随附着纳米颗粒的质量增大而增大, 尤其是双层石墨烯薄膜的变化更为明显, 这证明了双层石墨烯谐振式质量传感器的灵敏度高于单层石墨烯谐振式质量传感器. 华中科技大学 Gong 等^[86]更详细地对不同层数的石墨烯薄膜建模, 并采用连续弹性二维板模型进行有限元分析, 石墨烯层数对谐振频率与频移的影响如图 4(f) 所示. 可以看出石墨烯质量传感器的谐振频率随着层数的增加而线性增大, 同时当石墨烯层数为 7 层时, 频移达到最大. 这部分结论为不同情况下的石墨烯谐振式质量传感器的薄膜层数选择提供了可靠的依据.

2021 年, 印度尼尔玛大学 Desai 等^[87]通过薄膜理论和有限元模拟的方法, 分别计算了石墨烯薄膜在吸附单个烟草花叶病毒前后的谐振频率. 结果表明, 随着烟草花叶病毒的质量附加在石墨烯薄膜表面上, 谐振频率明显降低; 同时由于石墨烯的负热膨胀系数, 石墨烯谐振式质量传感器随着温度的降低, 薄膜产生表面张力, 使得谐振器的谐振频率增大, 由此可见, 温度对石墨烯谐振式质量传感器的谐振特性同样有着重要影响.

表 4 整理了近年来石墨烯谐振式质量传感器仿真性能参数^[77,81–83,85–88]. 目前学者们主要采用分子结构力学、分子动力学、连续介质弹性模型和瑞利能量法等理论方法, 对不同形状的石墨烯薄膜进行谐振式质量传感分析. 研究了单层/多层石墨烯薄膜的尺寸、厚度以及附着质量大小和位置对谐振器频率和灵敏度的影响, 并可以看出石墨烯谐振式质量传感器最高具有 10^{-24} g 的质量分辨力, 在惰性气体、原子尘埃等微小质量测量领域有着巨大的发展潜力.

2018 年, 日本北陆先端科学技术大学院大学 Muruganathan 等^[88]成功利用长 1 μm 、宽 500 nm 的石墨烯薄膜制作了石墨烯谐振式质量传感器, 实现了对氩氢混合气体 10^{-21} g 级别的检测. 制作流程如图 5(a)–(h) 所示, Muruganathan 等^[88]采用

表 4 石墨烯谐振式质量传感器仿真性能指标对比
Table 4. Comparison of simulation performance indicators of graphene resonant mass sensors.

实验/仿真	分析方法	薄膜形状	检测目标	谐振频率 f	可检测到的最小质量/ (10^{-21} g)	品质因数 Q	文献
仿真	分子结构力学仿真	长方形	质点/原子尘埃	0—104 GHz	1	—	[77]
	分子动力学仿真	正方形	惰性气体原子	—	1	—	[81]
	有限元模拟	圆形	质点	~0—200 GHz	1	—	[86]
	连续弹性介质模型和瑞利能量法	圆形	质点	0—105 GHz	10^{-3}	—	[82]
	分子动力学仿真	长方形	纳米粒子	0—230 GHz	10^{-3}	—	[83]
	连续弹性介质模型	正方形	纳米粒子	0—105 GHz	10	—	[85]
	薄膜理论和有限元模拟	长方形	烟草花叶病毒	~200—1500 MHz	—	—	[87]
实验	—	长方形	氩氢混合气	95.5 MHz	886	45	[88]

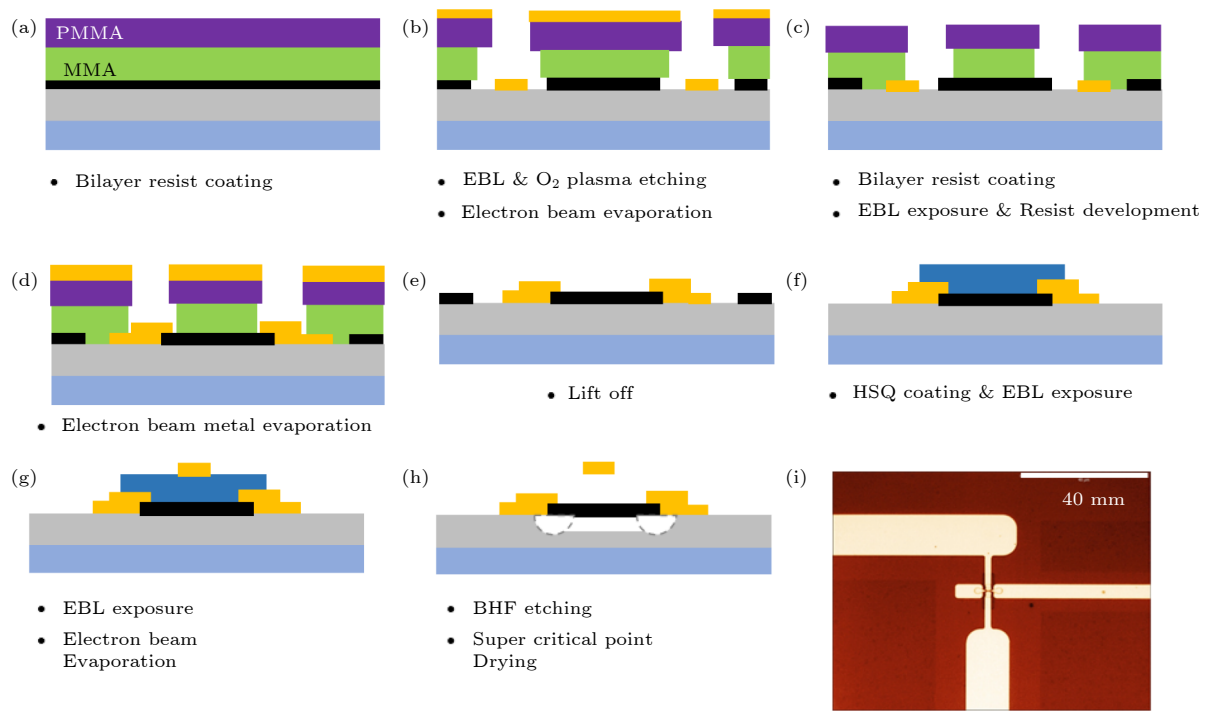


图 5 日本北陆先端科学技术大学制作的石墨烯谐振式质量传感器^[88] (a)—(h) 在 285 nm 厚的 SiO_2 衬底上使用 CVD 法得到的石墨烯来制作石墨烯谐振器的工艺流程; (i) 制作的石墨烯谐振器光学图像

Fig. 5. Process of graphene resonant mass sensor produced by Japan Advanced Institute of Science and Technology^[88]: (a)—(h) Schematic diagrams of top gated graphene resonator fabrication processes with CVD graphene on Si substrate with 285 nm SiO_2 ; (i) optical image of the fabricated top-gated graphene resonator.

电子束刻蚀 (electron beam lithography, EBL) 和反应离子刻蚀 (reactive ion etching, RIE) 工艺. 先将石墨烯纳米片置于 4 Pa 压力的氧气环境中, 在 10 W 的高频电场作用下形成石墨烯纳米带, 随后通过 EBL, 电子束蒸发和剥离工艺制作两侧的铬/金源漏电极, 再利用氢基硅氧烷 (hydrogen-silsesquioxane, HSQ) 作为牺牲层制作顶部门电极, 最后悬空石墨烯底部形成双端固支的石墨烯纳米带结构, 其光学图像如图 5(i) 所示. 随后在质量检

测的实验中, 他们将制成的石墨烯谐振器置于真空控制器内, 通过质量流量控制器引入比例为 9:1 氩氢混合气体, 测得初始压力为 $1.1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$; 通过真空室的气压变化检测气体浓度变化, 测得不同气压下的谐振器频率, 真空状态下的谐振频率为 95.5 MHz, Q 约为 45, 随着氩氢气体的不断注入, 石墨烯谐振器的谐振频率下降, 并当压力变化从 $5.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 到 $6.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 检测到的吸附质量约为 $8.86 \times 10^{-19} \text{ g}$. 这项工作直接证明了将石墨

烯谐振式质量传感器应用于微小质量检测领域、轻分子质谱分析的可行性,证明了石墨烯材料的确可制备用于微质量传感的谐振式传感器。

4 技术难点与未来展望

石墨烯出色的材料特性是制备高性能谐振式传感器的理想材料,但石墨烯谐振式传感器的研究目前尚处于起步阶段,距离实用化谐振式传感器产品仍有一段距离,部分问题仍需解决。

1) 石墨烯材料的制备与转移用于高性能谐振器制作的石墨烯薄膜需要形状规则、质量均匀,但在石墨烯薄膜的制备中,无论是“自上而下”还是“自下而上”的制备方法,都很难做到石墨烯大面积、高质量的生长制备;同时在石墨烯的转移过程中,常用的热剥离胶带法、卷对卷转移法、PDMS 压印转移法、PMMA 转移法,也都存在着不同程度的弊端,易引入初始引力及灰尘等杂质的影响,从而影响石墨烯谐振器的性能表现。

2) 对于传感器结构设计,当前国内外学者主要从石墨烯材料本身及其谐振传感特性方面进行优化,极少对整体的谐振式传感器结构进行改良;合理的传感器结构可以极大地改善测量精度与灵敏度,不局限于传统的谐振膜式和谐振梁式,要充分结合石墨烯材料特性,对加工工艺、边界条件、材料的尺寸及厚度等不同方面进行多样化改进。

3) 现阶段,谐振系统的激振、拾振方式通常是采用电学或光学的方式进行谐振传感的激励与检测,然而这两种方式都有着不同程度的问题。电学激励、检测的方式需要在小尺寸的石墨烯薄膜上附着其他材料的电极,来完成静电驱动,具有极高的操作难度;同时这种薄膜直接接触式的电学激励检测方式,抗电磁干扰能力差,受温度的影响较大;光学激励、检测的方式利用薄膜的光热效应,这虽然避免了光源与薄膜直接接触,但会出现激励光的强度难以调节的问题,光能量过大会导致薄膜破损,光能量过小会导致薄膜不出现谐振现象,同时复杂的光学系统限制了谐振器的集成化与微型化发展。

针对上述的诸多技术难点,我们需针对不同传感器的需求定制不同的优化方案。自从 2004 年首次机械剥离出单层石墨烯材料,学者们便致力于将石墨烯的优异性能用于新型的谐振式传感器。石墨

烯作为单层碳原子组成的六方蜂窝状二维结构,既可以弯曲形成零维的富勒烯,又可以堆砌成三维的石墨。同时由于石墨烯具有很高的载流离子的迁移率,受温度和掺杂效应的影响很小,这一系列的优秀特性使得石墨烯成为了未来纳米级别传感器的理想材料。

本文对石墨烯谐振式力学量传感器进行综述,简要介绍了石墨烯的基本性质、制备方法、转移手段,以及石墨烯谐振器的理论与实验方面的进展;重点介绍了石墨烯谐振器在压力、加速度、质量传感器领域的研究现状。石墨烯谐振式力学量传感器因其出色的性能表现,在导航制导、控制测量、航空航天等领域中具备极大的潜力,但目前国内外针对石墨烯谐振特性及谐振式传感器的研究仍不成熟。学者们通过理论分析以及仿真建模的方式研究了石墨烯薄膜的尺寸、初始应变、环境温度等因素对谐振特性的影响,同时制备了不同类型的谐振式传感器,这些成果为后续的研究提供了科学的理论指导与有力的实验支撑,对高灵敏度、高精度、微纳尺寸、超低功耗的石墨烯谐振式传感器的制作有着重要意义。但总体来说,这方面的研究仍然匮乏,距离石墨烯谐振式力学量传感器的产业化制备还有一段路要走,这需要学者们的共同努力。

参考文献

- [1] Tabata O, Yamamoto T 1999 *Sensors and Actuators* **75** 53
- [2] Fan S C, Zhu L M, Xing W W 2019 *Metrology and Measurement Technology* **39** 4 (in Chinese) [樊尚春, 朱黎明, 邢维巍 2019 计测技术 **39** 4]
- [3] Stachiv I, Gan L 2019 *Materials* **21** 3593
- [4] Su S X P, Yang H S, Agino A M 2005 *IEEE Sens. J.* **5** 1214
- [5] Nie J, Meng X, Li N, Lin L 2017 *Sens. Actuat. B Chem.* **256** 1
- [6] Yu X, Chen X, Ding X, Zhao X 2017 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **67** 1
- [7] Li C, Zhang Q W, Zhao Y L, Tian C, Li B, Han C, Bai B 2021 *J. Micromech. Microeng.* **31** 115001
- [8] John G, Troy W 1993 *Sens. Actuat. A Phys.* **37** 82
- [9] Ikeda K, Kuwayama H, Kobayashi T, Watanabe T, Nishikawa T, Yoshida T, Harada K 1990 *Sens. Actuat. A Phys.* **21** 146
- [10] Chen F, Gao J, Tian W 2017 *Sens. Actuat. A Phys.* **269** 427
- [11] Lei F, Dupuis P, Durrieu O, Zissis G, Maussion P 2017 *IEEE Trans. Ind. Electron.* **53** 5988
- [12] Fan S C, Sun M M, Li C 2012 *J. Trans. Technology* **25** 1 (in Chinese) [樊尚春, 孙苗苗, 李成 2012 传感技术学报 **25** 1]
- [13] 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** 5696
- [14] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201

- [15] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [16] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [17] Rao C N, Sood A K, Subrahmanyam K S, Govindaraj A 2010 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48** 7752
- [18] Smith B R, Conger M J, McMullen J S, Neubert M J 2019 *J. Bus. Ventur. Insights* **11** 1
- [19] Cabrera H, Mendoza D, Benítez J L, Bautista F C, Alvarado S, Marín E 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 465501
- [20] De S, Coleman J N 2010 *Acs Nano*. **4** 2713
- [21] Nika D L, Askerov A S, Balandin A A 2012 *Nano Lett.* **12** 3238
- [22] Pang C, Lee G Y, Kim T I, Sang M K, Hong N K, Ann S H, Sun K Y 2012 *Nat. Mater.* **11** 795
- [23] Ding G, Li X, Xu Z, Chen H, Wang M 2021 *IEEE Electr. Device Lett.* **42** 236
- [24] Jung M. W, Myung S, Kim K W, Song W, Jo Y Y, Lee S S, Lim J, Park C Y, An K S 2014 *Nanotechnology* **25** 285302
- [25] Jaakkola K, Sandberg H, Lahti M, Ermolov V 2019 *IEEE Trans. Compon. Pack. Manuf. Technol.* **9** 1
- [26] Lee H, Choi T K, Lee Y B, Cho H R, Ghaffari R, Wang L, Kim D H 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 566
- [27] Seo D H, Pineda S, Fang J, Gozukara Y, Yick S, Bendavid A, Lam S K H, Murdock A T, Murphy A B, Han Z J 2017 *Nat. Commun.* **8** 14217
- [28] Huang L, Zhang Z Y, Peng L M 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 218501 (in Chinese) [黄乐, 张志勇, 彭练矛 2017 物理学报 **66** 218501]
- [29] Zhao P C, Fan S C 2017 *Metro. Measure. Technol.* **37** 4 (in Chinese) [赵鹏程, 樊尚春 2017 计测技术 **37** 4]
- [30] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558
- [31] Ju H M, Huh S H, Choi S H, Lee H L 2010 *Mater. Lett.* **64** 357
- [32] Wang H, Robinson J T, Li X, Dai H 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 9910
- [33] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Kong J 2009 *Nano Lett.* **9** 3087
- [34] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [35] Sprinkle M, Ruan, Hu Y, Hankinson J, Rubio-Roy M, Zhang B, Wu X, Berger C, de Heer W A 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 727
- [36] Liang X, Sperling B A, Calizo I, Cheng G, Hacker C A, Zhang Q, Richter C A 2011 *ACS Nano*. **22** 9144
- [37] Li X, Zhu Y, Cai W, Borysiak M, Han B, Chen D, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4359
- [38] Lee Y, Bae S, Jang H, Jang S, Zhu S E, Sim S H, Ahn J H 2010 *Nano Lett.* **10** 490
- [39] Chandrashekar B N, Deng B, Smith A S, Chen Y, Tan C, Zhang H, Liu Z F 2015 *Adv. Mater.* **27** 5210
- [40] 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
- [41] Lin Y C, Jin C, Lee J C, Jen S F, Suenaga K, Chiu P W 2011 *ACS Nano* **5** 2362
- [42] Lin Y C, Lu C C, Yeh C H, Jin C, Suenaga K, Chiu P W 2011 *Nano Lett.* **12** 414
- [43] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, 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, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnology* **5** 574
- [44] Kitipornchai S, He X Q, Liew K M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075443
- [45] Sakhae-Pour A, Ahmadian M T, Naghdabadi R 2008 *Nanotechnology* **19** 085702
- [46] Atalaya J, Isacson A, Kinaret J M 2008 *Nano Lett.* **8** 4196
- [47] Murmu T, Pradhan S C 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 064319
- [48] Kwon O K, Lee G Y, Hwang H J, Kang J W 2012 *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **45** 194
- [49] Kwon O K, Lee J H, Park J, Kim K S, Kang J W 2013 *Curr. Appl. Phys.* **13** 360
- [50] Kang J W, Hwang H J, Kim K S 2012 *Comput. Mater. Sci.* **65** 216
- [51] Kang J W, Kim H W, Kim K S, Lee J H 2013 *Curr. Appl. Phys.* **13** 789
- [52] Young K S, Cho S Y, Won K J, Kuen K O 2013 *Phys. E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **54** 118
- [53] Bunch J S, van der Zande A M, Verbridge S S, Frank I W, Tanenbaum D M, Parpia J M, McEuen P L 2007 *Science* **315** 490
- [54] Garcia-Sanchez D, van der Zande A M, Paulo A S, Lassagne B, McEuen P L, Bachtold A 2008 *Nano Lett.* **8** 1399
- [55] Kim S Y, Park H S 2009 *Nano Lett.* **9** 969
- [56] Jiang J W, Wang J S 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 054314
- [57] Chen C, Rosenblatt S, Bolotin K I, Kalb W, Kim P, Kymissis I, Hone J 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 861
- [58] van der Zande A M, Barton R. A, Alden J S, Ruiz-Vargas C S, Whitney W S, Pham P H Q, McEuen P L 2010 *Nano Lett.* **10** 4869
- [59] Guan F, Kumaravadivel P, Averin D V, Du X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 193102
- [60] Barton R A, Ilic B, van der Zande A M, Whitney W S, McEuen P L, Parpia J M, Craighead H G 2011 *Nano Lett.* **11** 1232
- [61] Oshidari Y, Hatakeyama T, Kometani R, Warisawa S, Ishihara S 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 117201
- [62] Lee S, Chen C, Deshpande V V, Lee G H, Lee I, Lekas M, Hone J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 153101
- [63] Al-Mashaal A K, Wood G S, Torin A, Mastropaolo E, Newton M J, Cheung R 2018 *IEEE Sens. J.* **1** 465
- [64] Miller D, Alemán B 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 193102
- [65] Bunch J S, Verbridge S S, Alden J S, van der Zande A M, Parpia J M, Craighead H G, McEuen P L 2008 *Nano Lett.* **8** 2548
- [66] Ma J, Jin W, Xuan H, Wang C, Ho H L 2014 *Opt. Lett.* **39** 4769
- [67] Dolleman R J, Davidovikj D, Cartamil-Bueno S J, van der Zant H S J, Steeneken P G 2016 *Nano Lett.* **16** 568
- [68] Vollebregt S, Dolleman R J, van der Zant H S J, et al. 2017 *19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)* Kaohsiung, Taiwan, June 18–20, 2017 pp770–773
- [69] Li C, Lan T, Yu X, Bo N, Dong J, Fan S C 2017 *Nanomaterials* **7** 366
- [70] Li Z A, Fan S C, Li C 2019 *Metro. Measure. Technol.* **39** 36 (in Chinese) [李子昂, 樊尚春, 李成 2019 计测技术 **39** 36]
- [71] Liu Y J, Li C, Fan S C, Song X F 2022 *Photonic Sens.* **12** 140
- [72] Lee M, Davidovikj D, Sajadi B, Šiškins M, Alijani F, van der Zant H S J, Steeneken P G 2019 *Nano Lett.* **19** 5313
- [73] Kang J W, Lee J H, Hwang H J, Kim K S 2012 *Phys. Lett. A* **376** 3248
- [74] Byun K R, Kim K S, Hwang H J, Kang J W 2013 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **10** 1886
- [75] Kwon O K, Hwang H J, Kang J W 2014 *J. Comput. Theor. Nanosci.* **82** 280
- [76] Jie W, Hu F, Wang X, Qin S 2017 *Second International Conference on Photonics and Optical Engineering Xian,*

- China, October 14–17, 2017 p102562 E
- [77] Sakhaee-Pour A, Ahmadian M T, Vafai A 2008 *Solid State Commun.* **145** 168
- [78] Atalaya J, Kinaret J M, Isacsson A 2009 *EPL* **91** 48001
- [79] Dai M, Kim C W, Eom K 2012 *Nanoscale Res. Lett.* **7** 499
- [80] Jiang J W, Park H S, Rabczuk T 2012 *Nanotechnology* **23** 475501
- [81] Arash B, Wang Q, Duan W H 2011 *Phys. Lett. A* **375** 2411
- [82] Lei X W, Natsuki T, Shi J X, Ni Q Q 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 154313
- [83] Kwon O K, Kim K S, Park J, Kang J W 2012 *Comput. Mater. Sci.* **67** 329
- [84] Lee H L, Hsu J C, Lin S Y, Chang W J 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 123506
- [85] Natsuki T, Shi J X, Ni Q Q 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 094307
- [86] Gong X, Jiang S, Wang X, Liu S, Wang S 2014 *15th International Conference on Electronic Packaging Technology Chengdu, China, August 12–15, 2014* p511
- [87] Desai S H, Pandya A A, Panchal M B 2021 *J. Phys. Conf. Ser.* **1854** 012029
- [88] Muruganathan M, Miyashita H, Kulothungan J, Schmidt M E, Mizuta H 2018 *IEEE SENSORS Conference New Delhi, October 28–31, 2018* p1

REVIEW

Research progress of electromechanical graphene resonant sensors^{*}

Wan Zhen¹⁾ Li Cheng^{1)2)†} Liu Yu-Jian¹⁾
Song Xue-Feng^{3)‡} Fan Shang-Chun¹⁾

¹⁾ (School of Instrumentation and Optoelectronic Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

²⁾ (Emerging Industry Technology Research Institute of Beihang University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

³⁾ (Institute of Quantum Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

(Received 29 January 2022; revised manuscript received 1 March 2022)

Abstract

The resonant sensor is a kind of high-sensitivity and high-stability sensor that directly outputs digital signals. The resonance sensitive elements of traditional resonant sensors are mostly made of metal, quartz crystal, silicon and other materials. However, with the development of resonant sensor toward the miniaturization and intellectualization, the sensitive materials of new resonator are micro-nano machined and highly sensitive. As a new type of two-dimensional nanomaterial, graphene has the great potentials in the field of resonance sensing because of its excellent mechanical, electrical, optical and thermal properties. Therefore, the mechanical quantity sensor based on graphene material is expected to surpass the silicon material mechanical quantity sensor in many aspects such as micro-nano size, high performance, and environmental adaptability. This review focuses on the graphene resonant mechanical quantity sensor. In the first part, we summarize the basic properties, preparation methods, and transfer methods of graphene materials. The preparation and transmission methods of graphene are key to high-performance graphene resonator, but there are still different problems in the preparation and transfer of graphene, which also greatly restricts the development of graphene resonator. In the second part, the basic theory of resonant sensors is given, and the common methods of transferring graphene films are introduced in detail. Then the theoretical and experimental

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62173021), the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. 4212039), the Aviation Science Foundation of China (Grant No. 2020Z073051002), and the Science Technology and Innovation Commission of Shenzhen Municipality, China (Grant No. JCYJ20180504165721952).

† Corresponding author. E-mail: licheng@buaa.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: songxf@sustc.edu.cn

studies of graphene resonator are discussed. For example, the theoretical studies of graphene resonator are investigated by using the classical elastic theory, non-local elastic theory, molecular structure mechanics and molecular dynamics. Then the effects of graphene preparation method, graphene layer number and shape, excitation and detection methods on the resonance performance are estimated in the resonant experiments of graphene resonators. After that, the research progress of graphene resonator is summarized in the fields of pressure, acceleration and mass sensors. Compared with traditional silicon resonators, graphene resonators have a small dimension and demonstrate preferable resonant performance under low-temperature and low-pressure conditions. In this case, the technical issues of graphene resonant sensor are introduced to emphasize the importance of suspended graphene film transfer, structure fabrication of harmonic oscillator and vibration excitation/detection of resonators, which contributes to the potential applications in the fields of aerospace, intelligent detection and biomedical sensing for graphene resonant sensors.

Keywords: graphene, resonator, mechanical quantity sensor, performance analysis

PACS: 68.65.Pq, 62.40.+I, 07.07.Df, 68.60.Bs

DOI: [10.7498/aps.71.20220215](https://doi.org/10.7498/aps.71.20220215)