

基于石墨烯的光伏效应及FET器件的制作 和研究

曹原(PB10000838)

张泽坤(PB10000824)

孔桥(PB10000326)

邱璐(PB10000636)

涂醒洲(PB10000806)

中国科学技术大学 少年班学院

2012年12月12日

Abstract

Graphene is a recently discovered new material, which attracted intense research interest for its unique band structure and extreme high mobility. Field Effect Transistors(FETs) based on graphene might achieve much higher speed and density than conventional silicon devices. In this experiment, graphene grown by Chemical Vapor Deposition(CVD) is transferred onto SiO_2/Si substrate, on which photovoltaic effect of graphene/Si Schottky barrier and a FET device are realized.

Keywords: Graphene; Photovoltaic effect; Field Effect Transistor; Chemical Vapor Deposition

摘要

石墨烯是近年来兴起的新材料,因其独特的能带结构和极高的迁移率而受到广泛的研究兴趣。基于石墨烯的FET有望获得比传统硅器件更高的工作频率及集成度。本实验利用CVD生长石墨烯并转移到 SiO_2/Si 衬底上,实现了基于石墨烯/硅接触势垒的光伏效应及FET场效应器件,有望得到应用。

关键词:石墨烯;光伏效应;CVD(化学气相沉积);FET(场效应管)

1 简介

石墨烯(Graphene)是由Geim以及Novoselov两位科学家在2004年首次成功分离并在2010年获得Nobel物理学奖的一种新型碳材料^[1,2], 其结构为铺满整个二维平面的蜂窝状结构的单层碳原子, 即石墨晶体的一层。由于电子可以在整个平面的碳原子上离域运动, 所以石墨烯是优良的导电材料, 单层原子的电导率可以和ITO等传统透明薄膜电极媲美^[3]。

通过紧束缚近似的理论计算^[3], 可以得到石墨烯的能带结构为圆锥形, 圆锥上下两支交于Dirac点, 如下图所示。

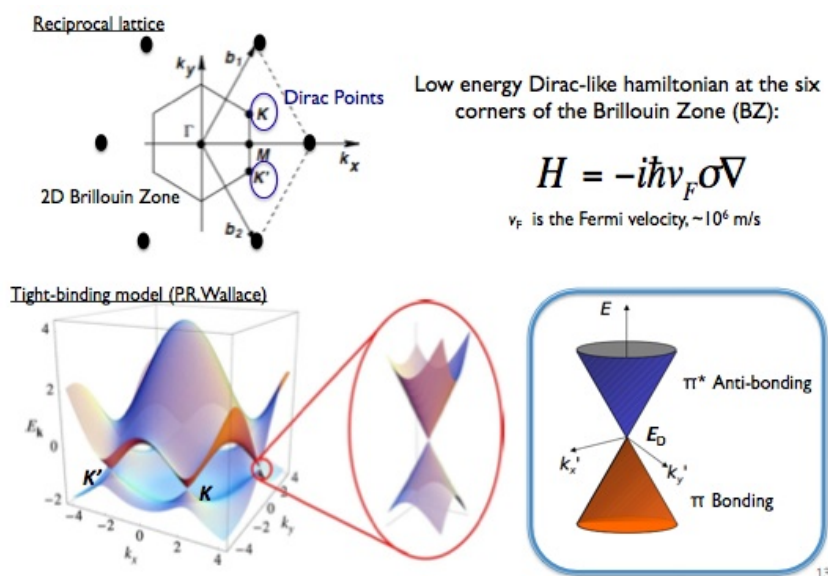


图1.1 石墨烯的能带结构(图片来源于<http://dabblinginscience.files.wordpress.com/>)

因此石墨烯是一种零带隙的半金属, 电子可以连续地在价带和导带之间流动, 产生电流。在正常情况下, 石墨烯中的Fermi能级应该在Dirac点附近, 呈现电阻较大的状态。但是石墨烯表面吸附的气体、晶格的影响都会在石墨烯中引入掺杂, 使得石墨烯呈现出p或n型的特性。通过引入外场来调制石墨烯的Fermi面, 就能调节石墨烯的各种输运性质。

2 光生伏特效应(Photovoltaic Effect)

对于传统型硅器件中的p-n结而言, 当一定能量的光子打到界面附近时, 光子的能量将会被电子吸收, 使得电子从价带跃迁到导带, 亦即在带隙两侧产生电子-空穴对。由于p-n结本身就是一个内建电场, 电子-空穴对在电场作用下会被电场拉走, 空穴漂移向p区, 电子漂移向n区。如果在p区和n区之间接一个负载, 这个p-n结就会对外提供一个电流, 这就是光伏效应(Photovoltaic Effect)^[4]。

与p-n结不同但类似, 当石墨烯和硅(n型或p型)接触时, 由于石墨烯无带隙, 所以不会形成p-n结, 而会形成Schottky势垒。如图2.2(a)所示。

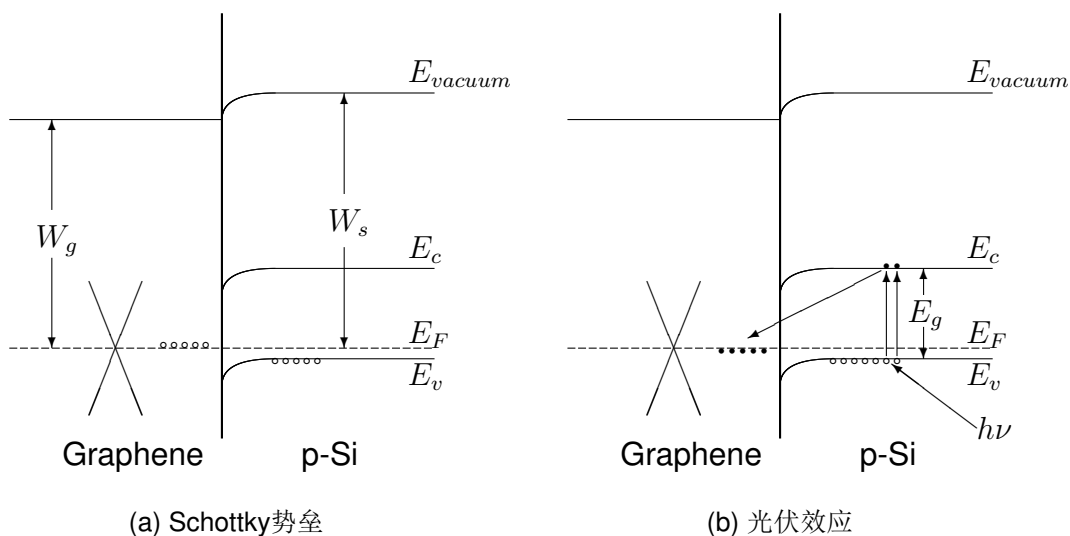


图2.2 Schottky势垒上的光伏效应

由于石墨烯的功函数 $W_g \approx 4.6 \text{ eV}$ ，小于中等掺杂p型硅的功函数 $W_s \approx 4.9 \text{ eV}$ ，在两者的交界处硅的能带会发生弯曲，对于p型多数载流子空穴来说形成反阻挡层。这样硅价带上的空穴跨过势垒流向石墨烯要比石墨烯导带上的空穴流向硅要容易，整个器件呈现单向导电性，即石墨烯-硅二极管。

当光子透过几乎透明的石墨烯打到硅表面时，若光子的能量 $h\nu > E_g \approx 1.2 \text{ eV}$ (硅的禁带宽度)，那么将在表面处激发出电子-空穴对。和p-n结类似，电子和空穴也会在内建电场的作用下向着相反的方向漂移，形成电流，如图2.2(b)。

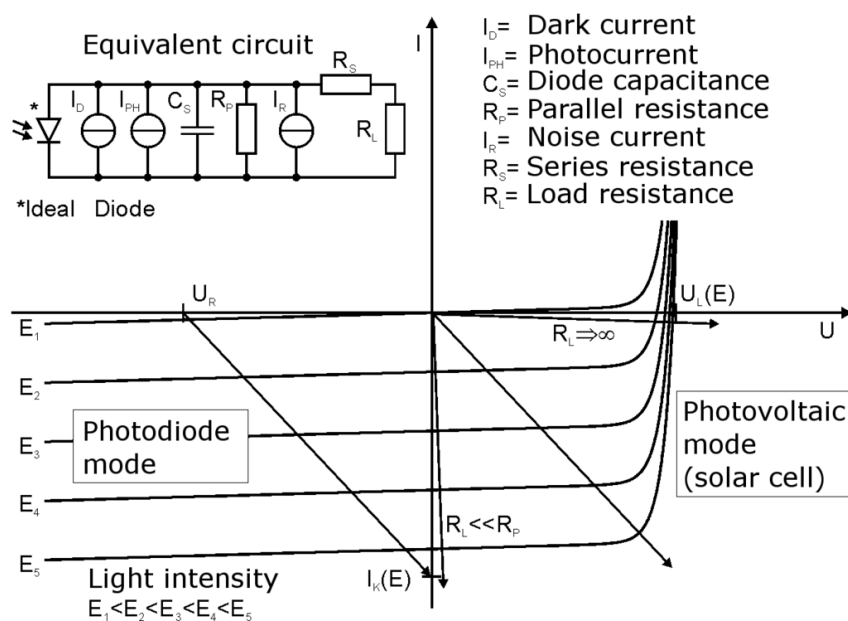


图2.3 光伏器件的I-V特性

光伏器件的典型I-V特性曲线族如图2.3所示(图片来源<http://en.wikipedia.org/>)。标有 E_1 的曲线为无光照的I-V特性，它和一般的二极管没有任何区别。当受到光照时，p-n结处产生光伏电流，使整个I-V特性曲线向下平移，反向电流随着 E_2 — E_5 逐渐增大。 $I < 0$, $V < 0$ 的区域为光敏二极管的工作范围，它在反偏压下工作，随着光照的变化吸收不同的电流。 $I < 0$, $V > 0$ 的区域为太阳能电池的工作区域，在这个区域内器件向外提供能量，将光能转换为电能。

基于Schottky势垒的光伏效应将在实验结果中分析。

3 电场效应(Electric Field Effect)

当半导体处于外电场中时，其中的电子受到作用会在半导体中重新分布，以获得较低的能量。传统硅器件的主流——MOSFET就是基于这个原理，如图3.4(a)所示。当在栅极G上加正电压 $V_g > 0$ 时，p型硅中的少数载流子电子将会在栅绝缘层下方聚集。当栅压足够大时，硅表面将出现n型反型层，将两侧扩散成n型的区域联通，形成导电沟道^[3, 4]。

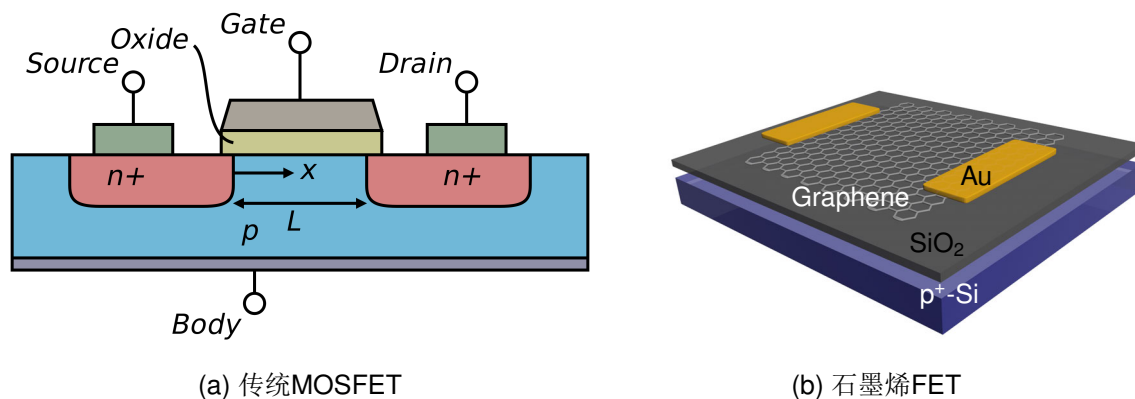


图3.4 基于EFE的器件

对于石墨烯而言(图3.4(b))，栅压也会在石墨烯上诱导出电子或者空穴，即等价于调整石墨烯Fermi能级的高度使其呈现p型或n型的特性^[5]，如图3.5。

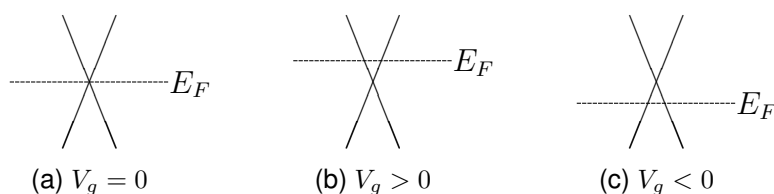


图3.5 栅压调节石墨烯的Fermi能级

当Fermi能级处在Dirac点附近时，电子的态密度最小，石墨烯的电阻率达到极大值。随着Fermi能级的上移和下移，态密度随之增加。理论推导可以得出此时的电导率随着栅压的增加近似线性变化,如图3.6。

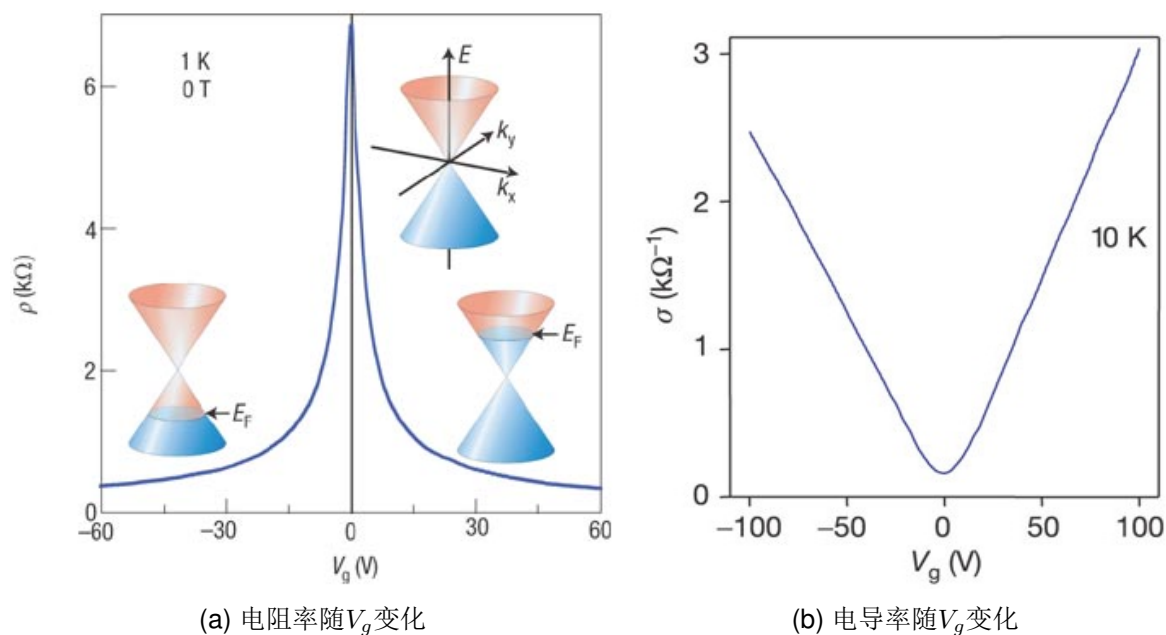


图3.6 GFET的特性(图片源自[1, 2])

4 实验及结果分析

4.1 石墨烯的制备与表征

实验中使用的石墨烯使用化学气相沉积法(CVD)制备^[3], 所用碳源为 CH_4 , 生长温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 在 0.03 mm 的铜箔上生长。生长完成后用PMMA法将石墨烯薄膜转移到 SiO_2/Si 衬底上。图4.7为所得石墨烯的照片和Raman光谱图。

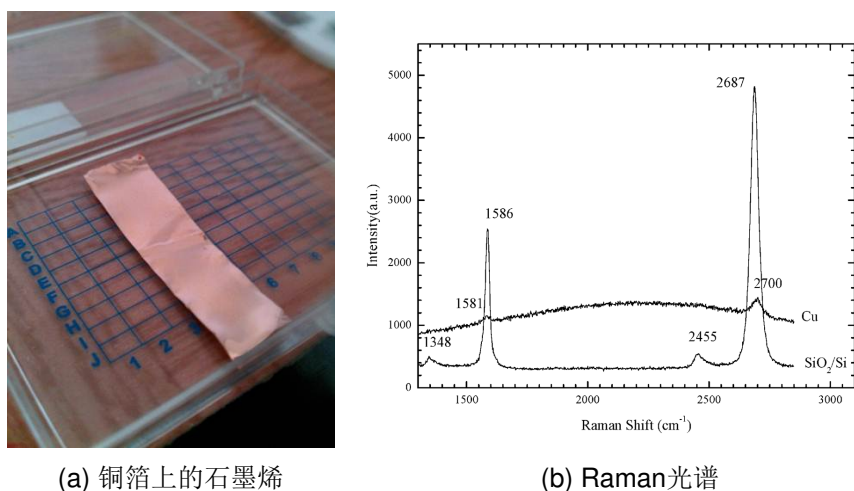


图4.7 石墨烯的照片和Raman光谱

从光谱来看, 1350 cm^{-1} 的D峰较小, 说明无定形碳较少。 2700 cm^{-1} 附近的2D峰大约是 1580 cm^{-1} 的G峰的两倍, 说明衬底上为单层石墨烯而非多层石墨烯。

4.2 光伏器件

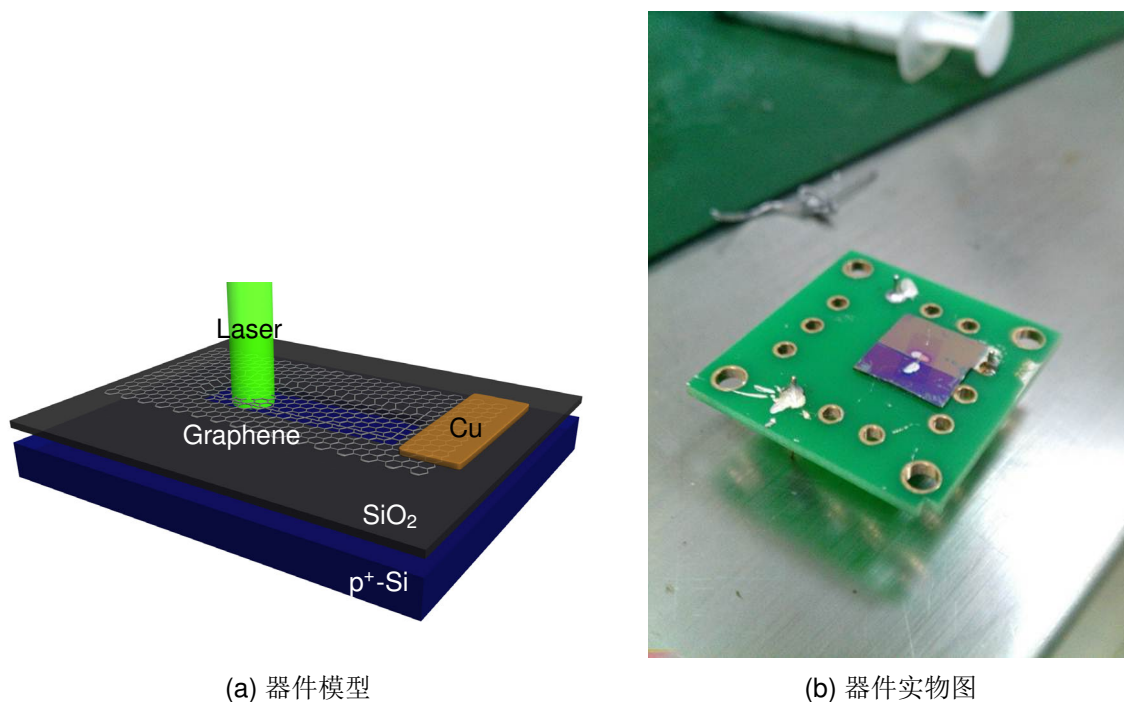


图4.8 石墨烯光伏器件

我们制作的石墨烯光伏器件的结构图和实物图如图4.8所示。在p型重掺杂硅上利用光刻技术刻出一个 $1\text{mm}\times 4\text{mm}$ 大小的长方形孔, 将制备好的石墨烯转移到孔上。之后在石墨烯的边缘处制作Cu电极, p型硅本身作为另一个电极。Cu和石墨烯、硅和引出导线之间的接触面都很大, 可以看做是欧姆接触, 不影响石墨烯和硅之间的Schottky整流特性。

图4.9是在较大范围内的偏压(约 $-1.2\text{V} \sim 1.2\text{V}$)测量的两个样品的I-V特性曲线。从曲线中可以明显的看到正向偏压和反向偏压的电流有明显差别, 显示出二极管单向导通的特性。这与石墨烯和p型硅之间所预期的Schottky势垒是相符的。当样品受到光照时, 可以看到反偏电导明显增加(正偏电导几乎没有变化), 我们推测这是由于光子的能量使得电子能够更容易地越过石墨烯和硅之间的势垒造成的。

利用更高精度的源表测量小偏压($-100\text{mV} \sim 100\text{mV}$)的I-V特性, 即可看出光伏效应, 如图4.10。

图中光照下的曲线不经过原点, 说明即使器件两端电压为0, 器件仍然向外输出电流(40 nA), 将光子的能量转换为电能。开路电压 $V_{\text{O}}=36\text{mV}$, 是器件能够向外提供的最大的电压。 36mV 是一个很容易利用运算放大器检测的电压, 我们在附录A中将会描述我们为此所设计的一个利用石墨烯光伏器件的演示装置。如果进一步增大石墨烯和硅的接触面面积并且提高界面质

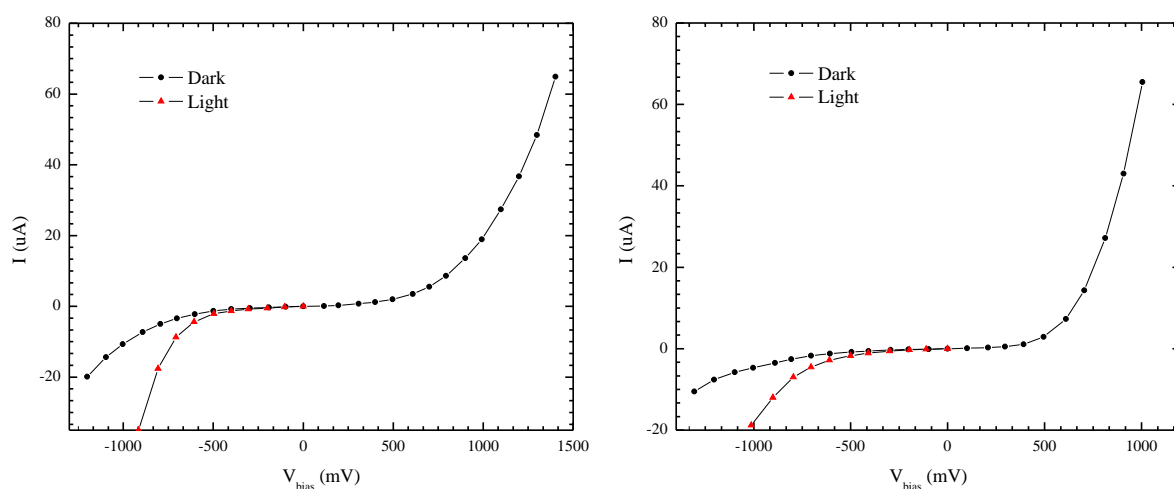


图4.9 石墨烯光伏器件的I-V特性

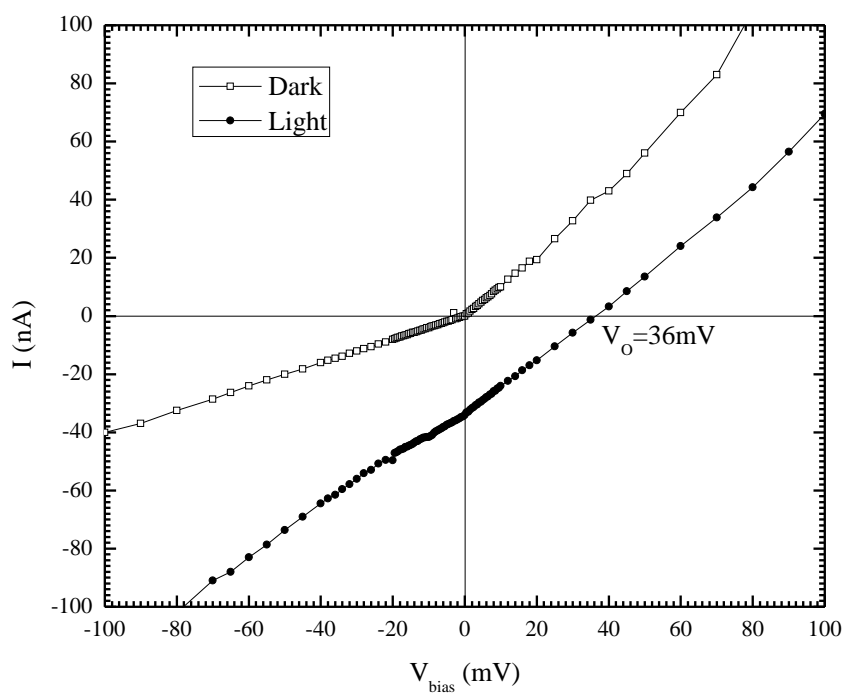


图4.10 光伏效应

量(包括控制光刻时间, 表面处理等), 就可能提高开路电压 V_O 以及短路电流 I_S , 制成石墨烯太阳能电池。

4.3 石墨烯FET

石墨烯FET(GFET)的结构已经在图3.4(b)中描述。在实验中, 我们使用银胶而不是金作为电极, 因为银胶电极可以在手工制作中获得比溅射镀金更小的沟道长度。制备并转移完成的石墨烯, 以及最终完成的图片如图4.11所示。

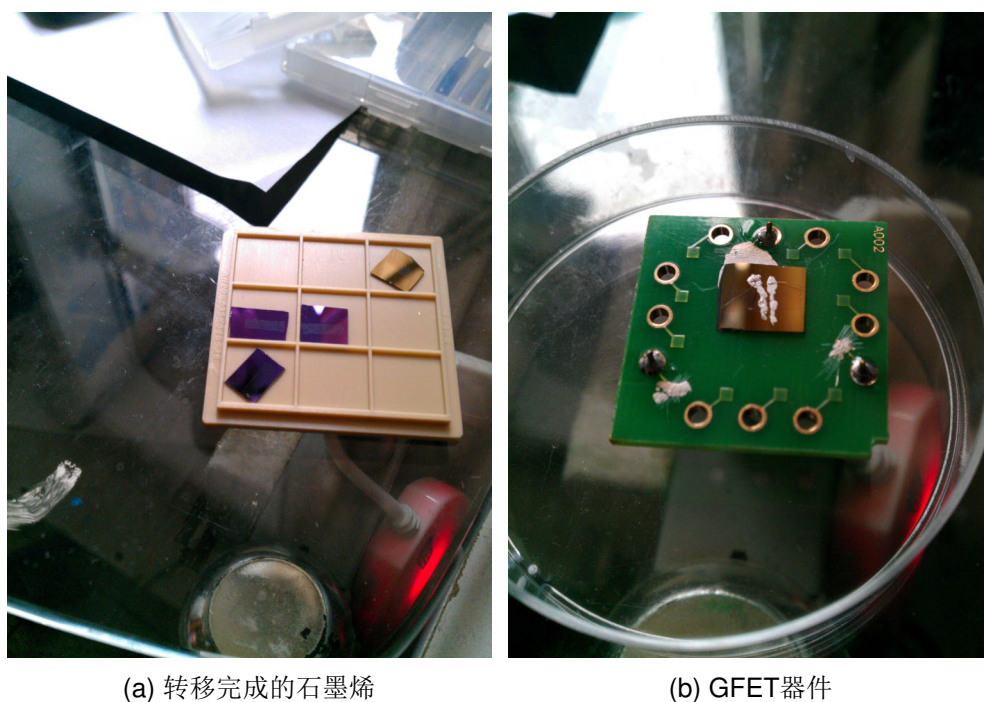


图4.11 石墨烯FET

图4.11(b)中的沟道长度大约在0.5mm左右，在室温大气环境下源漏之间的电阻约为 350Ω 上下。若将石墨烯放入真空中且不考虑衬底对石墨烯Fermi能级的影响，石墨烯在零栅压下的Fermi能级应该恰好在Dirac点处。石墨烯暴露在空气中时，表面会自动的吸附上一些气体分子(主要是 N_2, O_2)。这些分子中原子的电负性都较强，会吸引石墨烯中的电子，造成Fermi能级下降，等效于p型掺杂。即使在真空中且彻底除去石墨烯上吸附的气体，石墨烯仍会因为 SiO_2 衬底的影响而呈现微弱的n型。总之，实验测得的Dirac点均会偏离零栅压。

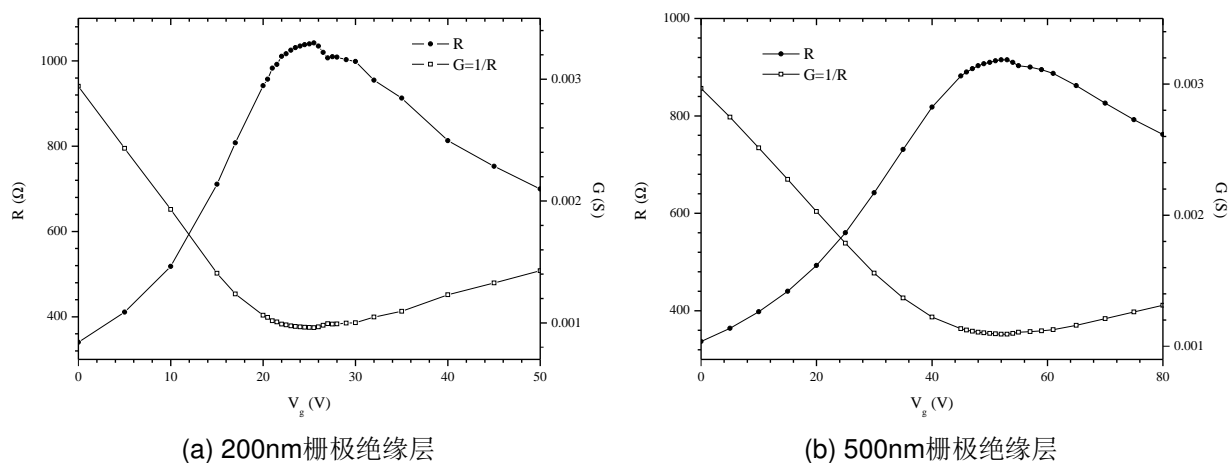


图4.12 石墨烯FET

图4.12是两个不同厚度绝缘层的GFET上测得的 $R-V_g$ 和 $G-V_g$ 特性曲线($G=1/R$ 为电导)。曲

线的极值点即为Dirac点。这两幅图和图3.6(b)相比有相似之处，也有一些区别。

1. 峰的形状类似，即Dirac点附近的行为类似。从 $G-V_g$ 曲线可以看到，在Dirac两侧电导均和 V_g 呈线性关系。这与图3.6(b)以及理论推导的结果也是相符的。
2. 图3.6(a)中的峰要更尖锐一些。这主要是由于图3.6(a)是在1K的超低温下测量的(图中有标注)，而图4.12是在室温下测量的。在低温下，由于热涨落要小得多，所以Dirac点处的载流子浓度很小，电阻增大很明显。而在室温下Dirac点附近态密度减小所造成的效应部分地被热涨落所掩盖。
3. 图4.12中的Dirac点都远高于零栅压。前面已经提到了石墨烯表面吸附的气体分子会使石墨烯呈现p型掺杂。这和这里观察到的现象是一致的：只有加了较高的栅压之后才能将石墨烯的Fermi能级从低于Dirac点的p型区域上升回到Dirac点处。由于栅压 V_g 在石墨烯上诱导出的电荷量是和栅极和石墨烯之间的电容 C_{ox} 成正比的，而这个电容又和栅绝缘层的厚度成反比，所以图4.12(b)比图4.12(a)中的Dirac点要高许多是合理的。
4. 图4.12中Dirac点两侧电导随栅压变化的斜率不同，而在图3.6(b)中是相同的。这主要是因为石墨烯表面吸附的气体的原因。当石墨烯上吸附气体的数量达到平衡时，若加入栅压，载流子浓度改变，气体吸附和脱离的平衡也会被破坏，再次达到平衡需要一段时间(在几分钟到几十分钟的量级，很容易从实验中观测到)。假如原本栅压为零，加入正栅压后直到平衡之前，气体分子会不断地向石墨烯中吸附，Fermi能级也不断下降。若此时的栅压小于Dirac点对应的栅压，这就表现为随着时间的流逝，所测得的电阻不断减小(Fermi能级下移)直到平衡位置。若此时的栅压大于Dirac点对应的栅压，测得的电阻则会增大(Fermi能级下移，靠近Dirac点)。达到平衡需要较长时间，实际实验中不可能等待如此长的时间。并且每次测量后所新吸附的气体都会对下一次测量造成影响。总之，Dirac点以下的数据都偏小，Dirac点以上的数据都偏大，造成了两侧斜率的不同。

总而言之，在实验中很明确地观察到了Dirac点的存在，得到的结论与文献中的类似。在附录B中描述了一种基于石墨烯FET的与门演示装置，利用石墨烯实现了简单的数字逻辑。

5 总结

在本实验中，我们验证了光和电场对石墨烯的输运性质的调制作用，实现了基于石墨烯的光伏器件和FET器件，其中光伏器件可以发展为太阳能电池^[3]，而基于石墨烯的FET器件则有可能因其速度远高于硅器件，逐渐取代目前基于硅的器件。这也是目前石墨烯的热门研究方向之一^[6, 7, 8]。在器件的基础上，我们设计了几种不同的演示装置，很好的展示了基于石墨烯的器件的特性(参见附录A和附录B)。

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. Nature Mater. , 2007, 6(3): 183–191
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Nature, 2005, 438(7065): 197–200
- [3] 朱宏伟, 徐志平, 谢丹等. 石墨烯——结构、制备方法与性能表征, 清华大学出版社, 2011
- [4] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生等. 半导体物理学, 国防工业出版社, 2008
- [5] Young-Jun Yu, Yue Zhao, Sunmin Ryu, Louis E. Brus, Kwang S. Kim, and Philip Kim. Nano Letters 2009 9(10), 3430–3434
- [6] Heejun Yang et al. Science 336, 1140 (2012)
- [7] J.S.Moon, D.Curtis, M.Hu, et al. Device Research Conference(DRC), IEEE, 2010
- [8] Augustin J.Hong, Emil B.Song, et al. ACS Nano, 2011 5(10), 7812-7817

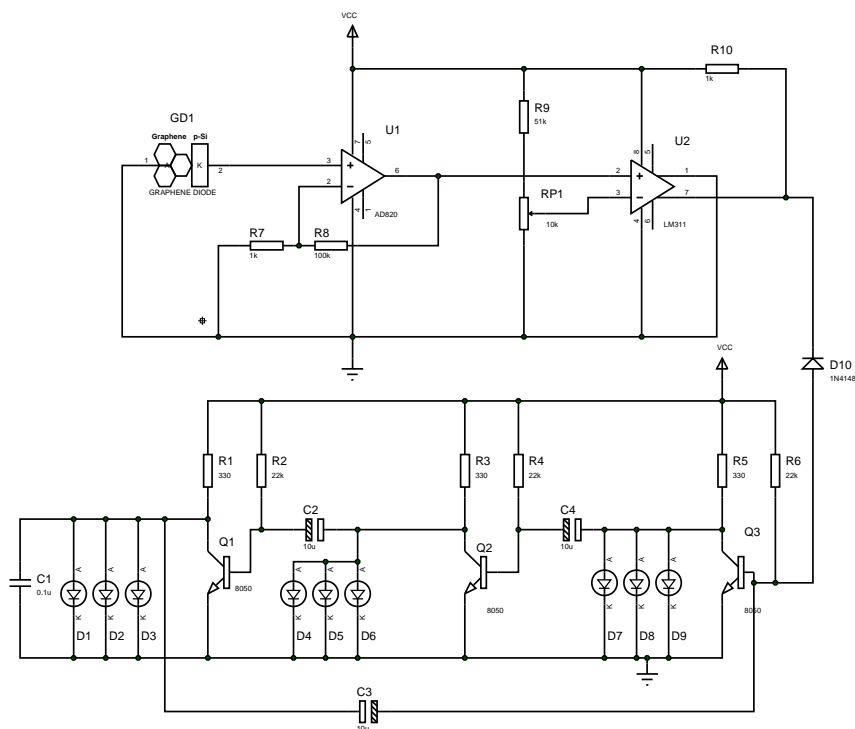
致谢

我们的实验离不开物理实验教学中心许许多多老师给予的帮助、指导和支持。特别要感谢的是真空镀膜实验室的祝巍、赵霞和浦其荣老师。祝老师不仅提供了许多实验方法和思想上的指导, 还给我们提供了一些实验经费用于购买原材料、器件等。赵老师和浦老师在我们多次溅射镀膜中提供了细心的指导。还要感谢扫描探针显微镜实验室的王中平老师为我们提供了光刻的仪器、试剂和场所。

在石墨烯的制备、转移和表征的过程中也多亏了微尺度实验室及结构中心的几位师兄和老师。感谢曾长淦和赵爱迪老师的实验室提供了石墨烯CVD、转移和金属溅射的器材和场所。张汇师兄、戚骥师兄提供了许多思想和技术上的帮助。范晓东师兄帮助我们转移了几次石墨烯, 同时提供了石墨烯的转移方法和试剂。而单欢师兄则指导了我们两次石墨烯的CVD。感谢这些热心帮助的师兄。

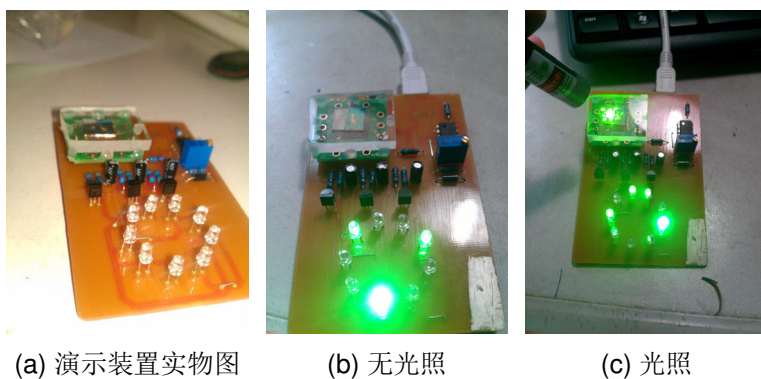
附录 A 石墨烯光伏器件演示装置

此装置使用ADI公司生产的AD820低偏置电流运算放大器作为前置放大，检测石墨烯光伏器件几十mV的输出信号，并控制一个流水灯电路实现石墨烯光伏器件检测光线的实时演示。其电路图如图A.13所示。



图A.13 石墨烯光伏器件演示装置电路图

制作完成的实物图如图A.14(a)所示。用USB接口通电后，光照较弱时流水灯静止(图A.14(b))。当用激光笔照射石墨烯和硅接触的部分时，电路检测到光伏效应，使流水灯开始旋转(图A.14(c))，非常形象地演示了石墨烯的光伏效应。



图A.14 石墨烯光伏器件演示装置

附录 B 石墨烯FET门电路演示装置

此电路使用两只石墨烯FET，结合AD820作为电压比较器，实现了与门的逻辑。两个输入电平、一个输出电平都分别由LED来指示，输入状态(0或1)可由开关控制。其电路图如图B.15所示。

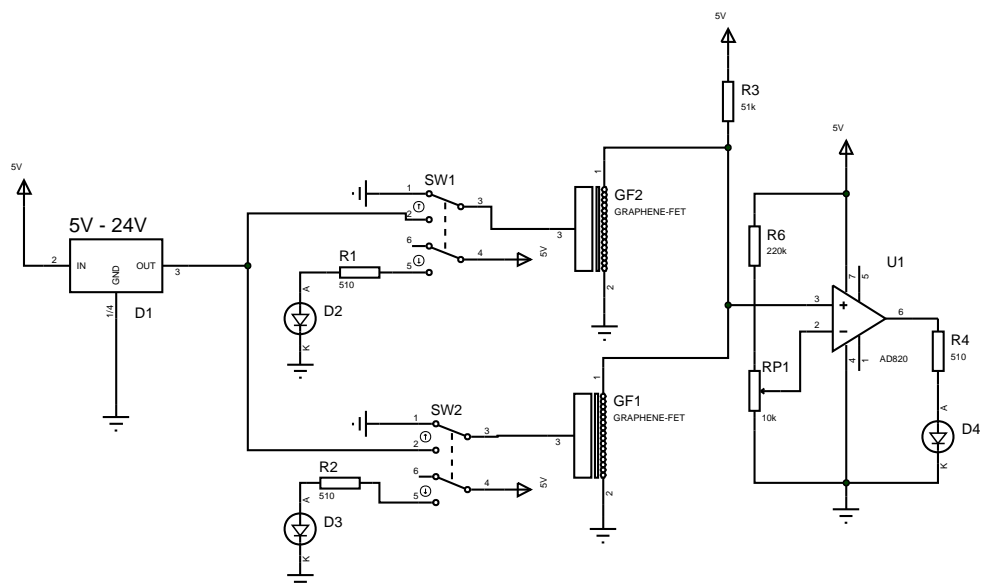
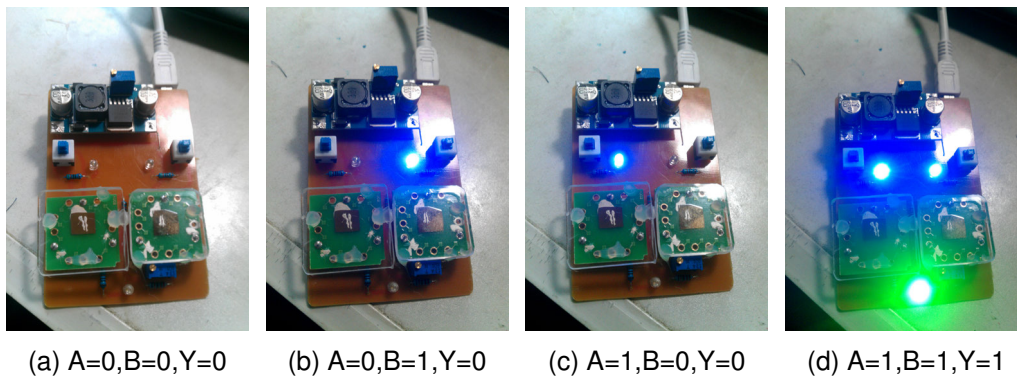


图 B.15 石墨烯FET门电路演示装置电路图

图中的5V-24V升压模块用于将USB接口的5V电源转换为24V直流电源，用于关断石墨烯FET(从图4.12(a)中可以看出，200nm厚绝缘层的石墨烯FET大约需要25V达到电阻最大值)。

图 B.16展示了制作完成的石墨烯与门的逻辑。图中蓝色LED表示两个输入信号，绿色LED为输出信号。灯亮表示1，灯灭表示0。逻辑为

$$Y = A \cdot B$$



(a) A=0,B=0,Y=0

(b) A=0,B=1,Y=0

(c) A=1,B=0,Y=0

(d) A=1,B=1,Y=1

图 B.16 石墨烯FET与门演示装置