

飞秒激光调控的石墨烯异质结薄膜晶体管*

郝彦雪, 陈耿旭**, 郭太良

(福州大学 物理与信息工程学院, 福州 350108)

摘要:介绍了一种利用飞秒激光技术制备的石墨烯异质结薄膜晶体管(GHTFT)。基于还原氧化石墨烯制备石墨烯的原理,该晶体管利用飞秒激光直接在硅基底上制备石墨烯,最终获得了 3.05×10^2 的电流开关比。相较于以前报道的石墨烯晶体管,该值提升了 10^2 。同时还研究了不同还原程度的氧化石墨烯对GHTFT电流开关比的影响,结果表明氧化石墨烯的还原程度越高,GHTFT的电流开关比越大,这说明飞秒激光能够有效调节GHTFT的电学性能。除此之外,鉴于当前石墨烯制备的困难,提出的方法能够有效避免转移过程和化学过程,同时飞秒激光的高效率提高了石墨烯晶体管的制备效率。

关键词:石墨烯异质结薄膜晶体管;还原氧化石墨烯;飞秒激光

中图分类号: TN386.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2023)04-0293-05

Thin Film Transistor Based on Graphene Heterojunction Regulated by Femtosecond Laser

HAO Yanxue, CHEN Gengxu, GUO Tailiang

(College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, CHN)

Abstract: A kind of transistor based on graphene heterojunction thin film was introduced, which was fabricated by femtosecond laser technology. According to the principle of preparing graphene by reducing graphene oxide, the graphene was directly prepared on the substrate of Si by femtosecond laser. Finally, the graphene heterojunction thin film transistor (GHTFT) obtained a current on-off ratio of 3.05×10^2 . Compared with the graphene transistor before, this value increased by 10^2 . At the same time, the relationship between the current on-off ratio of GHTFT and reduced graphene oxide with different levels was studied. The results showed that with the higher level of reduced graphene oxide, the current on-off ratio of GHTFT was greater, which indicated that femtosecond laser could

收稿日期:2023-03-16

* **基金项目:**国家自然科学基金(62274035,U21A20497,61974029,11604051);国家重点研究发展项目(2022YFB3603803,2022YFB3603802);福建省自然科学基金(2020J05104,2020J06012)

作者简介:郝彦雪(1996—),女,硕士研究生,主要研究方向为飞秒激光对氧化石墨烯薄膜的改性作用和垂直结构晶体管的性能;

陈耿旭(1988—),男,博士研究生,主要研究方向为微纳光电材料、薄膜晶体管、光电存储器/探测器、神经形态器件、激光微纳加工处理技术等;(E-mail:gxchen@fzu.edu.cn)

郭太良(1963—),男,研究员,博导,主要研究方向为场致发射和信息显示等。

** 通讯作者

effectively adjust the electrical properties of GHTFT. In addition, because of the difficulties in preparing graphene at present, the method mentioned in this paper could effectively avoid the transfer process and chemical process. And due to high efficiency, the femtosecond laser could also improve the preparation efficiency of graphene transistors.

Key words: thin film transistor based on graphene hetero-junction; reduced graphene oxide; femtosecond laser

引 言

当前,硅基器件已经发展到了纳米尺度,在这个尺度上想要进一步提高电学性能或者优化工艺十分困难,而二维纳米材料的崛起与发展重新给予了硅基器件巨大的潜力^[1,2]。2004年,Geim等人通过机械剥离的手段将稳定存在的石墨烯分离出来^[3]。自此,石墨烯凭借本身独特的电学特性引起了人们广泛的关注^[4,5]。石墨烯是一种具有单原子厚度、零带隙的二维材料^[6],具有低的态密度、费米能级电压可调等特点。这种独特的性质使其在传感器^[7]、射频晶体管^[8]、存储器^[9]等研究方向上都取得了一定的成就。将石墨烯作为沟道层是石墨烯晶体管的一种基本应用,在高频器件、光电器件等领域具备卓越的优势,但却一直难以突破低电流开关比的困境^[10,11],其电流开关比只能达到一个量级以内,异质结结构给出了提升电学性能的可行性方案,这种应用形式不仅可以突破单种材料的固有限制,还可以通过不同材料的组合实现新的特性。基于石墨烯的异质结晶体管可以通过电场来调节石墨烯的功函数,从而影响异质结界面上肖特基势垒高度,进而调节器件的电学性能。

然而,受到制备技术的限制,目前对于石墨烯异质结薄膜晶体管(GHTFT)^[12]的研究正处于瓶颈期。石墨烯中的污染物、破损、褶皱等问题^[13]会影响晶体管的性能,且石墨烯对空气中的水、氧、氮等分子的吸附也会对晶体管的电学性质造成不可逆的影响^[14]。因此,发展石墨烯基器件尚存在许多需要解决的困难,比如在石墨烯材料的转移过程中如何避免结构的变化和污染;在制备过程中如何解决均匀性的问题等。氧化石墨烯是一种石墨烯衍生物,不仅化学稳定性极强,而且获取成本很低,值得一提的是,通过还原氧化石墨烯获得的石墨烯材料同样具备电压调节费米能级的能力,相较于化学气相沉积法(CVD),这种方式的成本更低也更容易操作。目前常见的还原方法有:化学还原法^[15]、热还原

法^[16]、光还原法^[17]等,这些方法本质上都是利用还原工艺去除氧化石墨烯表面的含氧官能团,其中,光还原法具备低温、直接、无杂质引入的制备优势,这是其他方法不能够相比的。因此将光还原氧化石墨烯用于制备GHTFT是十分有意义的,这种无转移技术的实现有可能会大大提高石墨烯晶体管的制备效率。

利用飞秒激光对氧化石墨烯薄膜进行还原,将不同还原程度的薄膜用于制备GHTFT,通过调节还原氧化石墨烯和有机材料PDVT-10形成的肖特基势垒,提高了石墨烯晶体管的电流开关比,同时成功地探究了激光功率密度对GHTFT的电学性能的影响。通过进一步分析GHTFT的滞回曲线说明了还原氧化石墨烯捕获电荷的能力,并从器件层面证明了氧化石墨烯的有效还原。

1 实 验

1.1 飞秒激光系统介绍与材料准备

本工作中飞秒激光处理系统所使用的激光器为Coherent公司的Monaco 517-20-1型,输出波长为517 nm,脉冲宽度为283 fs,脉冲重复频率为1 MHz。飞秒激光处理光路如图1(a)中所示。

由激光器输出的激光光束经功率控制系统和扩束系统后,由二向色镜反射进入聚焦组件中,聚焦组件由扫描振镜系统及聚焦场镜组成,激光光束通过扫描振镜系统的反射后,由聚焦场镜聚焦照射在氧化石墨烯薄膜表面,聚焦后的光斑大小为10 μm 。通过步进电机驱动扫描振镜的角度偏转,可控制聚焦激光光束在薄膜表面进行扫描,实现飞秒激光对氧化石墨烯薄膜的扫描处理。

氧化石墨烯(Graphene Oxide)溶液购买于江苏先丰纳米材料科技有限公司;氯苯(99.9%)购买于阿拉丁化学试剂有限公司;有源层材料PDVT-10: poly[2,5-bis(2-decyltetradecyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-alt-5,5'-di(thiophene-2-yl)-2,2'-

(E)-2-(2-(thiophen-2-yl)vinyl)-thiophene]购买于生产厂商 1-Materials。将氧化石墨烯溶液由 2 mg/ml 稀释为 0.5 mg/ml。将 PDVT-10 溶解于氯苯溶液中,并在 60 °C 的条件下加热 12 h,待充分溶解后得到 5 mg/ml 的有机溶液。

1.2 GHTFT 的制备

衬底为硅基衬底,其中绝缘层为 300 nm 厚度的二氧化硅,将其通过三步法进行清洗,即依照丙酮、异丙醇、去离子水顺序清洗,并利用高纯度的氮气吹净残余液体。将旋涂机参数设置为 2 000 r/min, 20 s,稀释后的氧化石墨烯溶液在衬底上旋涂后干燥,重复三次该过程形成氧化石墨烯薄膜。飞秒激光系统对氧化石墨烯薄膜进行处理后得到还原氧化石墨烯薄膜。然后将 PDVT-10 有机溶液直接旋涂在还原氧化石墨烯薄膜上,旋涂参数为 1 000 r/min, 60 s,并在 120 °C 的条件下退火干燥 15 min。最后通过热蒸发的方式蒸镀 50 nm 厚度的金电极以形成源漏电极,掩模版参数固定为 $L=30 \mu\text{m}$, $W=1\ 000 \mu\text{m}$ 。最终形成底栅结构的 GHTFT。

2 结果与讨论

2.1 激光还原氧化石墨烯(LrGO)薄膜的表征

正如图 1(a)中所示,激光光束直接作用于氧化石墨烯薄膜,为实现氧化石墨烯薄膜的均匀还原,扫描间距为 0.005 mm,扫描速度为 300 mm/s。这种直接在硅基衬底上制备石墨烯的技术手段,不需要经过高温条件和复杂的转移过程,完全预防了石墨烯薄膜在制备过程可能造成的污染,极大地降低了不可控性。图 1(b)展示出还原氧化石墨烯薄膜的荧光显微镜图像,其中可以观察到薄膜的明暗变

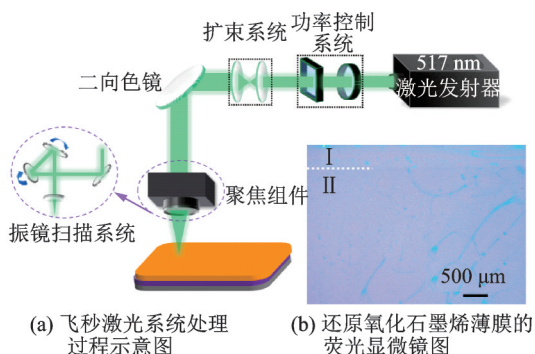
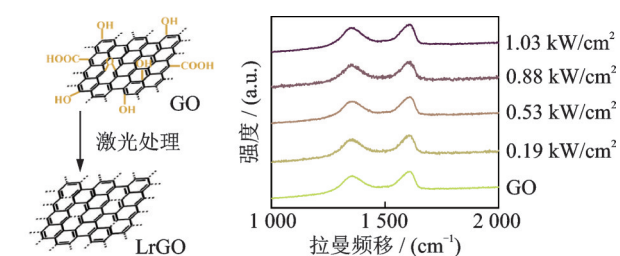


图 1 飞秒激光系统处理氧化石墨烯薄膜的示意图

Fig.1 Schematic of femtosecond laser system processing graphene oxide film

化,较明部分(I)为氧化石墨烯薄膜,较暗部分(II)为还原氧化石墨烯薄膜,但由于溶液浓度较低,明暗变化不太明显。还原氧化石墨烯材料的过程也就是去除氧元素的过程,这是一种质量上的损失。从宏观角度来看,经过飞秒激光处理的薄膜相较于原薄膜会有明显的下沉现象,因此还原后的氧化石墨烯薄膜会变暗。

图 2(a)从微观角度展示了氧化石墨烯还原为石墨烯的过程,即去除羟基和羧基过程,当飞秒激光作用于氧化石墨烯薄膜时,其产生的能量会使得化学键产生断裂,进而实现氧元素的去除。同时可以通过适当调节激光的功率密度,进而精准去除氧元素,需要注意的是避免因功率密度过大而对还原氧化石墨烯薄膜产生损害。拉曼光谱测试是一种判断氧化石墨烯还原程度的有效手段,D峰和G峰是石墨烯的主要特征峰,它们分别位于 $1\ 350 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 580 \text{ cm}^{-1}$,D峰作为石墨烯的无序振动峰,常用于表征结构缺陷或边缘,G峰是由 sp^2 碳原子的面内振动引起的^[18],因此通常利用 I_D/I_G 来表征石墨烯中的缺陷密度,即D峰和G峰的拟合峰面积的比值,当缺陷密度越大,氧化石墨烯还原为石墨烯的效果越好。正如图 2(b)中所示,当飞秒激光的功率密度分别为 0.19 kW/cm^2 、 0.53 kW/cm^2 、 0.88 kW/cm^2 、 1.03 kW/cm^2 时,得到的 I_D/I_G 的值分别为 0.94、0.95、1.03、1.08,而原始氧化石墨烯的 I_D/I_G 则为 0.90,这一结果验证了氧化石墨烯的有效还原。



(a) 激光还原氧化石墨烯薄膜的原理图 (b) 关于不同激光功率密度的还原氧化石墨烯薄膜的拉曼光谱

图 2 还原氧化石墨烯薄膜的化学分析

Fig.2 Chemical analysis of reduced graphene oxide thin film

2.2 GHTFT 的表征及电学性能

图 3(a)为 GHTFT 的器件结构示意图,LrGO 是经过飞秒激光处理后获得的还原氧化石墨烯层,其与有机半导体材料 PDVT-10 共同构成了薄膜晶体管的异质结部分;Si 作为栅电极,施加在 Si 上的电压会对异质结产生调控作用,而 Au 作为漏、源电极控制着电荷的迁移与电流的形成。如扫描电子显

显微镜(SEM)图像(图 3(b))所示,分层结构由下到上分别为SiO₂、LrGO、PDVT-10、Au。

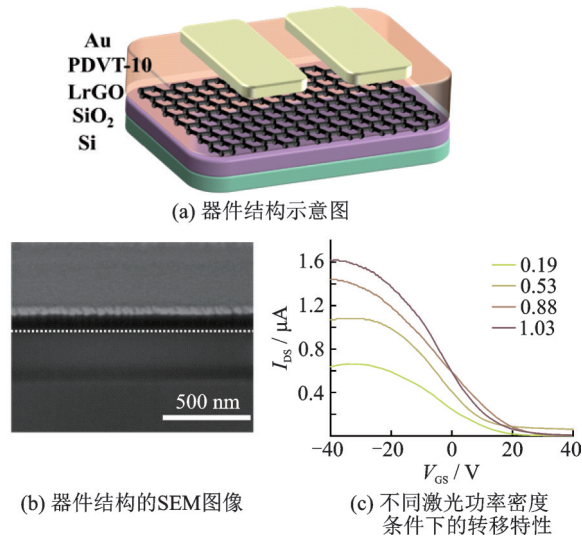


图 3 GHTFT 的表征

Fig.3 The characterization of GHTFT

如图 3(c)所示,电流开关比可达到 3.05×10^2 ,这与之前的报道相比明显提高了一个量级,这说明基于光还原法的石墨烯异质结构可以明显改善石墨烯晶体管的电学性能。正如前文提到过的,不同大小的激光功率密度会对氧化石墨烯薄膜产生不同程度的还原,换句话说,还原氧化石墨烯薄膜会存在不同数量的悬挂键,这会对有机-石墨烯异质结构产生影响,因此获得了不同激光功率密度条件下的 GHTFT 转移特性曲线,它代表了在一定的源漏电压($V_{DS} = -10$ V)下,栅极电压(V_{GS})对源漏电流(I_{DS})的调控能力。当栅极电压从 +40 V 扫描至 -40 V 时,晶体管的电流开关比会随着激光功率密度的增加而增大,这是由于激光功率密度越大,还原氧化石墨烯出现的悬挂键越多,电子捕获也就更容易,进而产生了更多的空穴,提高了载流子的密度,使其在相同的扫描条件下产生更高的开态电流。

2.3 不同激光功率密度下的滞回曲线比较

为了进一步说明飞秒激光对 GHTFT 产生的影响,比较了不同激光功率密度条件下晶体管的滞回曲线,滞回曲线的迟滞窗口大小可以直观地表现器件捕获电子的能力。如图 4 所示,栅极电压通过反向扫描获得的电流总是小于通过正向扫描获得的电流,这说明 LrGO 的悬挂键捕获了载流子。此外,在同样大小的电流条件下,正向扫描和反向扫描所

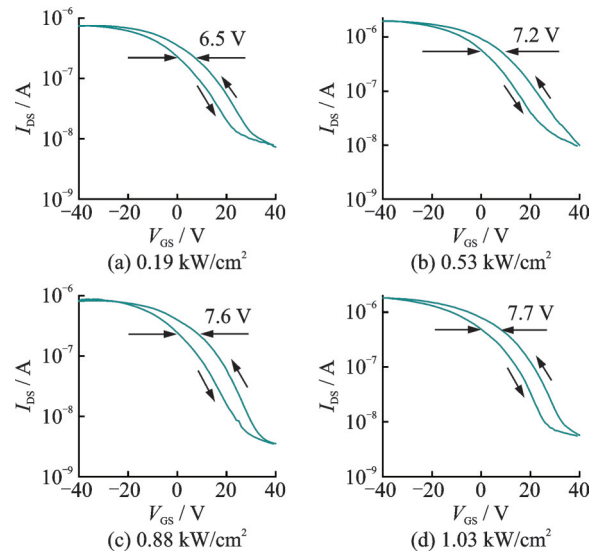


图 4 在不同激光功率密度下的 GHTFT 滞回曲线

Fig.4 Hysteresis curves of GHTFT under different laser power density

需的栅极电压的差值代表了器件捕获载流子数量的多少。因此,将反向扫描条件下的 $V_{GS} = 0$ 作为参考,最终得到不同条件下器件捕获载流子的能力强弱,依次为 6.5 V (0.19 kW/cm²)、7.2 V (0.53 kW/cm²)、7.6 V (0.88 kW/cm²)、7.7 V (1.03 kW/cm²),该差值越大,则表明捕获载流子的能力越强,这从器件的角度证明了氧化石墨烯的有效还原。

2.4 GHTFT 的工作原理

为了进一步探索 GHTFT 是如何工作的,对晶体管施加不同的外部电压,从而得到电流的变化。最终得到的转移曲线和输出曲线如图 5 中所示。转移曲线(图 5(a))展示了器件由关闭到开启的过程,只有栅极电压到达阈值电压,沟道中的载流子才足以形成电流。此外,当栅极电压固定时,沟道中载流子浓度也是固定的,故当漏源电压逐步增加时,漏源电流先持续增大,后逐渐趋于饱和;但是沟道中的载流子浓度会随着栅极电压的增大而变大,这时漏源电流则需要更大的漏源电压达到饱和状态,如图 5(b)所示。

图 6 展示了 PDVT-10-LrGO 异质结的能带结构,这有助于进一步了解器件的工作过程。在未施加任何外部偏置电压的情况下,即 $V_{GS} = V_{DS} = 0$, LrGO 和 PDVT-10 具备统一的费米能级(E_{FS}),这是因为当 PDVT-10 具有较大的态密度(DOS)时,LrGO 和 PDVT-10 界面处的费米能级出现钉扎效应,此时 PDVT-10 界面处的空穴耗尽,导带(E_c)和价带(E_v)产生弯曲。

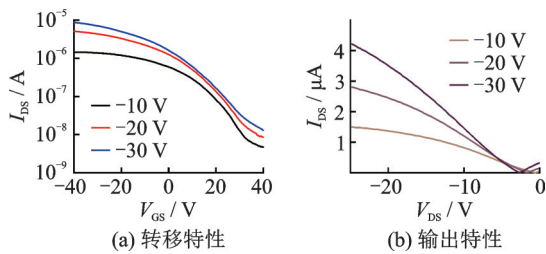


图5 在1.03 kW/cm²的激光功率密度下的GHTFT的电学性能

Fig.5 Electrical characteristics of GHTFT at a laser power density of 1.03 kW/cm²

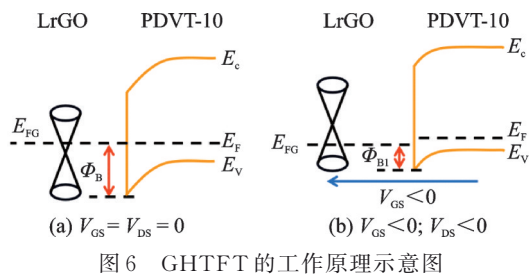


图6 GHTFT的工作原理示意图

Fig.6 Schematic of working principle of GHTFT

当给PDVT-10和LrGO形成的肖特基势垒施加反向偏置电压($V_{GS} < 0$)时,LrGO的费米能级显著下降,肖特基势垒的高度从 Φ_B 减小到 Φ_{B1} ,势垒高度的降低有助于空穴越过势垒形成漏源电流,空穴数量的增加使得PDVT-10的费米能级更接近价带。同理,当施加正向偏置电压($V_{GS} > 0$)后,势垒高度则会显著提高,沟道中空穴数量不足,器件处于关闭状态。

3 结 论

通过飞秒激光还原氧化石墨烯技术制备石墨烯薄膜,并以PDVT-10为有源层材料成功地制备了GHTFT。在提高了石墨烯晶体管的电流开关比的基础上,进一步探讨了激光的功率密度对晶体管电学性能的影响,随着激光功率密度的增大,氧化石墨烯的还原程度越高,具备捕获载流子能力的悬挂键数量也越多,器件的电学性能也随之增强。此外,从器件层面阐述了激光还原氧化石墨烯的原理,验证了通过光还原技术获得的石墨烯具备与有机半导体材料形成异质结的条件,同时深入探讨了GHTFT的工作机制。

参 考 文 献

[1] Geim A K, Grigorieva I V. Van der Waals heterostructures[J]. Nature, 2013, 499(7459): 419-425.

[2] Song L, Song M, Lu Z, et al. Recent advances of preparation and application of two-dimension van der Waals heterostructure [J]. Coatings, 2022, 12(8): 1152.

[3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306 (5696): 666-669.

[4] Schwierz F. Graphene transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(7): 487-496.

[5] Liu M, Yin X, Ulin-Avila E, et al. A graphene-based broadband optical modulator[J]. Nature, 2011, 474(7349): 64-67.

[6] Parui S, Pietrobon L, Ciudad D, et al. Gate-controlled energy barrier at a graphene/molecular semiconductor junction[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(20): 2972-2979.

[7] Shao Y, Wang J, Wu H, et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review [J]. Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, 2010, 22(10): 1027-1036.

[8] Wu Y, Jenkins K A, Valdes-Garcia A, et al. State-of-the-art graphene high-frequency electronics [J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3062-3067.

[9] Kim S M, Song E B, Lee S, et al. Transparent and flexible graphene charge-trap memory [J]. ACS Nano, 2012, 6(9): 7879-7884.

[10] Zhu J, Woo J C S. A novel graphene channel field effect transistor with Schottky tunneling source and drain[C]. IEEE: ESSDERC 2007-37th European Solid State Device Research Conference. Munich, Germany, 2007: 243-246.

[11] Wang X, Tian H, Mohammad M A, et al. A spectrally tunable all-graphene-based flexible field-effect light-emitting device[J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 7767.

[12] Moriya R, Yamaguchi T, Inoue Y, et al. Large current modulation in exfoliated-graphene/MoS₂/metal vertical heterostructures[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105(8).

[13] Lan Y, Xu Y, Wu Y, et al. Flexible graphene field-effect transistors with extrinsic f_{max} of 28 GHz[J]. IEEE Electron Device Letters, 2018, 39(12): 1944-1947.

[14] Yavari F, Kritzing C, Gaire C, et al. Tunable bandgap in graphene by the controlled adsorption of water molecules [J]. Small, 2010, 6(22): 2535-2538.

[15] Bourlinos A B, Gourmis D, Petridis D, et al. Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids[J]. Langmuir, 2003, 19 (15): 6050-6055.

[16] Schniepp H C, Li J L, Mc Allister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(17): 8535-8539.

[17] Zhang Y, Guo L, Wei S, et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction [J]. Nano Today, 2010, 5(1): 15-20.

[18] Das A, Pisana S, Chakraborty B, et al. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3(4): 210-215.