

文章编号: 1005-5630(2022)03-0075-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.03.011

石墨烯半浮栅场效应晶体管的制备与电学特性研究

付愉新, 徐梦键, 郭旭光

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 基于石墨烯材料的半浮栅场效应晶体管因其非易失性的存储特性而被广泛研究。通过定点转移工艺制备了一种以少层石墨烯为沟道, 六方氮化硼作为隧穿势垒层, 石墨烯作为半浮栅电荷俘获层的石墨烯场效应晶体管。由于其独特的半浮栅结构, 器件的转移特性曲线出现双狄拉克点。对器件转移特性曲线双狄拉克点现象进行了系统理论分析。另外, 得到石墨烯浮栅器件的稳定保留特性, 在 200 s 内, 器件存储擦除电流差可以维持在 20 μA 左右。所提出的研究有助于实现基于半浮栅结构的二维材料多功能光电子器件。

关键词: 石墨烯; 半浮栅; 场效应晶体管; 存储器

中图分类号: TN 386 **文献标志码:** A

Fabrication and electrical characteristics of graphene semi-floating gate field-effect transistors

FU Yuxin, XU Mengjian, GUO Xuguang

(School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Semi-floating gate field-effect devices based on graphene have been extensively studied due to their nonvolatile memory characteristics. In this paper, a graphene field-effect device with few-layer graphene as the channel, hexagonal boron nitride as the tunnel barrier layer, and graphene as the charge trapping layer is fabricated. Because of its unique semi-floating gate structure, the transfer characteristic curve has double Dirac points, which are systematically studied. At the same time, we get the stable retention characteristics of the device. Within 200 s, the device program and erase current ratio can be maintained at about 20 μA . Our research is helpful realizing two-dimensional optoelectronic devices based on the semi-floating structure.

Keywords: graphene; semi-floating gate; field-effect device; memory

收稿日期: 2021-12-27

作者简介: 付愉新(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为二维材料探测器。Email: fuyuxin_xy@163.com

通信作者: 郭旭光(1972—), 男, 教授, 研究方向为太赫兹光电子器件。Email: xgguo_sh@qq.com

引 言

2004年,曼彻斯特大学的 Geim 等分离石墨烯并证明了石墨烯以独立状态存在后,石墨烯独特的物理和光学性质引起了广泛的研究兴趣^[1]。作为一种零带隙的半导体材料,石墨烯的载流子有效质量为零,其载流子的本征迁移率可以达到 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[2]。石墨烯的导电性和透明性使其可被用于透明导电电极材料,并且其良好的平面特性可以与 CMOS 集成电路工艺相容^[3-4]。石墨烯的研究与生长技术不断成熟促进了石墨烯在各类光电子设备领域的应用,使其有望成为未来信息、能源、医疗和机械领域的重要材料。当前,对于石墨烯射频晶体管^[5]、石墨烯传感器^[6]、石墨烯存储器^[7-8]以及相关光学器件和量子器件^[9-11]等方面的研究已经取得了一定成果。

迄今为止,石墨烯因为其机械柔性和电荷捕获能力已经被广泛应用到非易失性存储器结构。2016年, Vu 等报道了一种双端浮栅存储器,即由单层 $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/$ 单层石墨烯垂直堆叠制成的隧道随机存取存储器^[12]。他们以石墨烯作为浮栅,通过向漏极施加不同极性的电压脉冲来实现电子或空穴向石墨烯浮栅的注入,以达到电子和空穴的存储效果。2017年, Li 等设计了基于半浮栅结构的 WSe_2 场效应管,他们以石墨烯为半浮栅结构实现了非易失性可编程的 P-N 结,使得器件可以被应用于新型光电探测器^[13]。2019年 Tran 等确认设计了基于二硫化钨/氮化硼/石墨烯异质结构的非易失性多位光电随机存储器,展现出了低写入电压下的极低暗电流,所提出的结构非易失性响应率很高,为 $2 \times 10^4 \text{ A/W}$ ^[14]。

为了探索石墨烯浮栅器件的更多可能,本文设计了一种基于石墨烯/氮化硼/石墨烯异质结的半浮栅场效应器件,通过 PVA(聚乙烯醇)转移工艺以实现多层异质结的搭建,并对制备所得的器件进行了电学测试,分析并解释了以石墨烯为浮栅和沟道器件的独特性质。

1 石墨烯半浮栅晶体管制备工艺

石墨作为一种层状材料,其碳原子层之间无

化学键,仅有较弱的范德华力,因此很容易进行层间分离。早在 2004 年 Geim 等就采用机械剥离的手段获得了石墨烯^[1]。本文也将采用机械剥离的方法制备石墨烯。传统的机械剥离手段步骤如下:

1. 将所需要剥离的石墨烯晶体放在机械剥离胶带上;

2. 通过反复对折胶带对石墨烯进行机械剥离从而获得石墨烯层状晶体;

3. 将胶带表面的石墨烯层状晶体贴到目标衬底上,并将其静置 5~10 min。随后揭开胶带,石墨烯会因为范德华力而贴附在衬底表面;

4. 通过光学显微镜寻找衬底表面所需要的石墨烯。

但是我们发现传统的机械剥离方法不仅会在衬底上留下大量无用的层状材料和胶带残留物,这不仅加大了后面器件制备的难度,也会影响器件性能。因此我们改进了机械剥离的方法,采用聚二甲基氧烷(PDMS)辅助机械剥离。PDMS 是一种同时具有粘性和弹性的有机高分子聚合物,其在室温下的与二维材料的作用力强于二维材料分子间的范德华力,因此可以将二维材料从胶带表面上剥离下来,随后贴在目标衬底上并加热^[15-16]。温度的提升加强了目标衬底和二维材料之间的粘附力,因此二维材料可以通过范德华力吸附在目标衬底表面。此外,PDMS 的粘附性不如机械剥离胶带,因此不会出现很多 PDMS 残留于衬底表面的现象。

PDMS 材料辅助的机械剥离方法则是将机械剥离胶带反复对折后,先粘附在 PDMS 薄膜表面并静置一段时间,随后取下 PDMS 薄膜。这时,大量的二维层状材料便粘附在 PDMS 表面,随后将 PDMS 贴在目标衬底表面并加热一段时间后取下^[17]。这样材料就会直接转移到衬底上,并且不会污染衬底。通过机械剥离的方法获得石墨烯和 h-BN(六方氮化硼),之后利用 PVA 转移方法将石墨烯沟道, h-BN 和石墨烯浮栅层进行精准堆叠,形成石墨烯-h-BN 范德华异质结。石墨烯浮栅与石墨烯沟道在垂直方向上仅有部分交叠,形成半浮栅结构。通过电子束曝光定义电极图案,并通过热蒸发和标准剥离工艺沉积 Pt/Au(15 nm/80 nm)电极。最后,器件在 473 K

温度和 156 Pa 氩气下退火 120 min, 以去除器件表面的杂质, 并使二维材料之间更好的贴合, 提高器件的稳定性。本文采用的具体 PVA 转移方法如图 1(a)所示。首先用机械剥离方法将一片石墨烯薄片转移到 Si/SiO₂ 衬底上。PVA 与二维材料接触并加热到 45 °C, 5 min 后, 等待温度下降到 30 °C 并慢慢抬起 PVA, 石墨烯附着在 PVA 上。然后将 h-BN 薄片转移到 Si/SiO₂ 衬底上, 在光学显微镜的帮助下, 石墨烯在 h-BN 上对齐。同样的操作方法从衬底上去除 h-BN 和

石墨烯。然后用机械剥离的方法将石墨烯薄片转移到 Si/SiO₂ 衬底上。通过光学显微镜放大目标材料, 使 h-BN 在石墨烯(浮栅层)上对齐薄片。将 PDMS 在 120 °C 加热 5 min 后剥离, PVA 将附着在二维材料表面。最后, 将基板放入丙酮(C₃H₆O)中以去除 PVA 薄膜。堆叠的石墨烯/h-BN/石墨烯(浮栅层)结构留在基板上。器件在光学显微镜下如图 1(b)所示, 通过观察石墨烯材料的颜色, 可以判断我们获得石墨烯沟道为少层石墨烯。

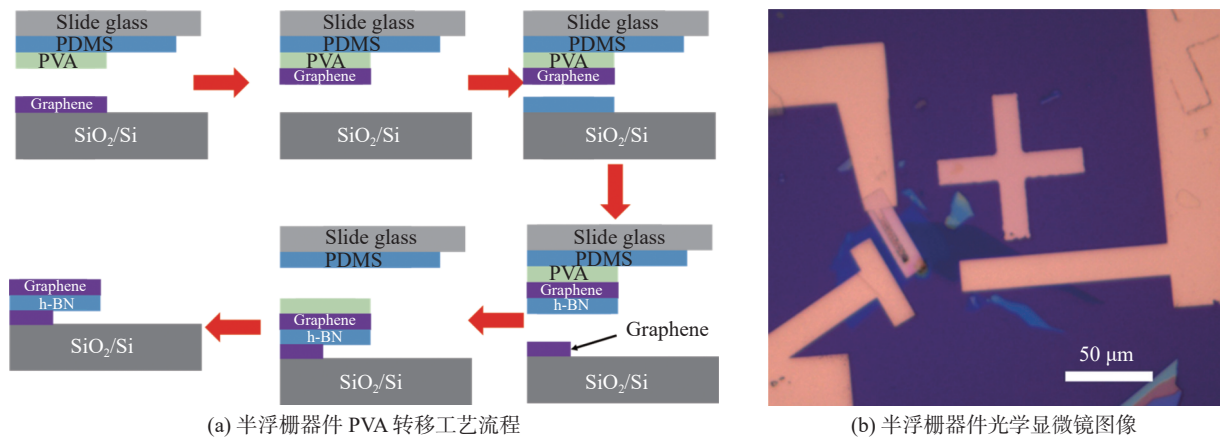


图 1 半浮栅器件 PVA 转移工艺流程和光学显微镜图像

Fig. 1 PVA transfer process flow and optical micrograph of semi-floating gate device

本次实验搭建了测试装置对石墨烯半浮栅器件进行电学测试, 测试装置主要包括真空低温探针台、Keithley 2400 电源表、Keithley 2450 电源表、计算机以及相关连线设备, 如图 2(a)所示。将石墨烯浮栅器件放在低温真空探针台(Lake Shore CPX-HF)中, 其中, 2450 电源表作为偏置电压源连接在器件的源漏电极。2400 电源表作为栅极电压源连接在器件底栅部分。在控制电脑中编写 MATLAB 程序并通过 GPIB 线将电脑与相应的电源表连接用于对电源表的控制。由测量所得的结果作图得到图 2(b)。

2 实验结果和分析

我们在室温真空(10^{-4} Pa)条件下对器件 I - V 曲线进行测量, I - V 曲线是验证器件石墨烯沟道与金属电极之间接触类型的有效手段。从图 2(b)中可以看出器件的 I - V 曲线呈线性对称关系, 金

属与石墨烯沟道之间为欧姆接触, 形成良好的欧姆接触有利于电流的输入和输出, 同时也能排除肖特基势垒对半浮栅器件沟道性质研究的影响^[18]。此外我们测量了在浮栅石墨烯上施加栅极电压的转移特性曲线, 由于在石墨烯浮栅层施加栅极电压, 这样浮栅中就没有相应的电荷存储机制, 通过观察图 3(a)中的转移曲线狄拉克点在横轴负半轴, 我们可以判断石墨烯沟道为 N 型^[19]。

测量转移特性曲线时, 源漏偏压固定在 0.1 V, 栅极电压加在硅基底, 先从 -50 V 正向扫描至 +50 V, 然后再从 +50 V 反向扫描回 -50 V, 扫描完结果如图 3(b)所示。转移特性曲线并没有完全重合, 有一定的滞回效应, 这表明器件具有存储特性^[8]。除此之外, 我们发现图像中红色曲线电流极值点出现了两次, 黑色曲线出现了一个电流极值点, 并且存在一个较小的电流极值点趋势, 我们认定为黑色曲线同样出现了两个电流极值点^[20]。因为分立栅极的调控作用, 石墨烯沟

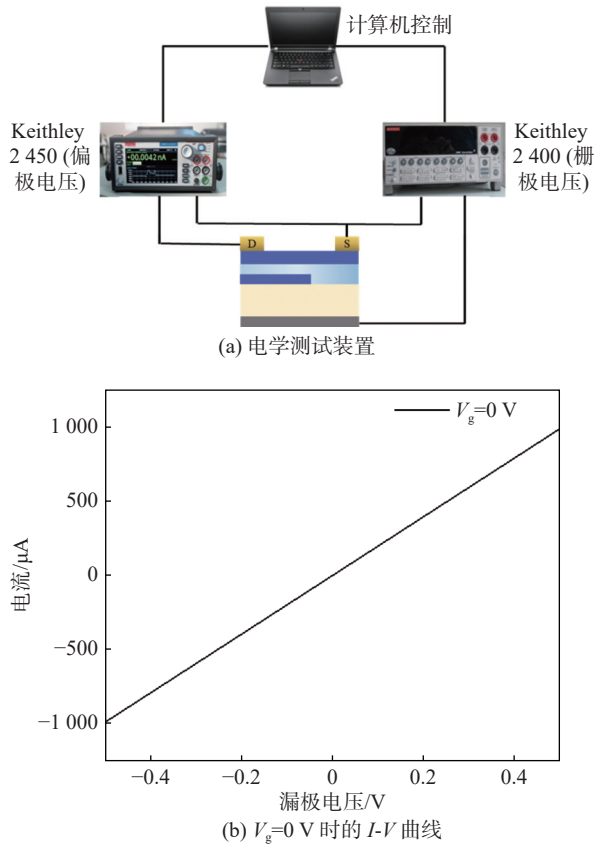


图 2 电学测量装置和 $I-V$ 曲线

Fig. 2 Electrical test device and $I-V$ curve

道的中载流子浓度和类型会产生差异，因此在石墨烯沟道内会形成 P-N 结。通过文献调研，我们发现，虽然半浮栅器件具有分裂栅作用，石墨烯沟道有浮栅，无浮栅侧会出现载流子浓度差异，但是因为石墨烯中的克莱恩隧穿效应，石墨烯沟道并不会出现整流效应^[21]。

我们对转移特性曲线为什么会出双狄拉克点的现象进行了具体的分析。首先，因为石墨烯转移特性曲线的滞回较小，所以浮栅中存储的电荷很少^[13-18]。其次，半浮栅器件可以用图 3(c) 电阻模型进行解释，沟道两侧有浮栅部分用 R_1 表示，无浮栅部分用 R_2 表示，电阻阻值大小与石墨烯费米能级位置有关^[20]。其中，当石墨烯费米能级位于狄拉克点时，石墨烯电阻值最大，而费米能级一旦位于导带或者价带中，石墨烯的电阻会很低。因此，整个扫描过程中，电流最低点出现的次数与石墨烯狄拉克点出现次数相关。

除此之外，我们使用仿真软件 COMSOL 研究了浮栅结构对沟道的作用。我们对背栅施加

40 V 电压，因为正栅压下电子的存储，浮栅中存储电荷量设置为负值，同时也对背栅施加 -40 V 电压的状态进行模拟，仿真后器件的电势分布如图 3(d) 所示，我们发现浮栅起到对背栅电场的屏蔽作用。通过半浮栅的结构设计，我们可以实现相同背栅下沟道左右两侧的不同调控。

当 -50 V 栅压作用在背栅时，整个器件在垂直方向会出现较大的电场，这个电场会部分作用在石墨烯沟道/h-BN/石墨烯浮栅上，在电场的作用下，负栅压感应出来的正电荷会通过 h-BN 层隧穿进入石墨烯浮栅层中，因为浮栅层空穴的存储，浮栅存储层对背栅有一定电场屏蔽作用，此时器件左侧沟道呈弱 P 型，器件右侧沟道呈 P 型，随着栅压的正向扫描，器件左侧沟道石墨烯会很快达到第一个狄拉克点，如图 3(a) 中能带图所示，这时根据电阻模型，第一个电流极值点就会出现，随后继续增加栅压，器件沟道右侧会达到第二个狄拉克点，第二个电流极值点也会随之出现。当开始反向扫描时，50 V 的栅压作用会使沟道感应出电子，同样，在外加电场的作用下，电子开始在浮栅中存储，此时沟道左侧呈弱 N 型，沟道右侧呈 N 型。随着栅极电压的反向扫描，器件左侧沟道很快会达到第一个狄拉克点，出现第一个电流极值点，并随着栅压扫描，器件右侧会达到第二个狄拉克点，出现相应的第二个电流极值点。我们对石墨烯半浮栅器件进行了定性解释，因为半浮栅器件的独特结构与石墨烯的特性，我们观察到了石墨烯场效应器件的特殊现象，并对其进行了定性解释，这对石墨烯场效应器件研究有着一定的支持作用。

同时，器件的存储和擦除特性对浮栅器件也十分重要。源极和漏极之间的偏置电压固定为 0.1 V，当器件经过 1 s 的 40 V 脉冲栅极电压刺激后，大量的电子隧穿进入石墨烯浮栅层积累，然后将栅压重置回 0 V 下进行测量，此时，器件处于编程状态(黑色曲线)，器件的偏置电流的大小大约是 260 μA 。然后我们再对器件进行 1 s 的 -40 V 脉冲栅极电压刺激，这时大量的电子在栅极电压的作用下从石墨烯浮栅层返回沟道中，同样将栅极归置在 0 V 栅压下下进行测量，器件变为擦除状态(红色曲线)，其电流大小增加至 280 μA 。测量所得到曲线(见图 4)，器件

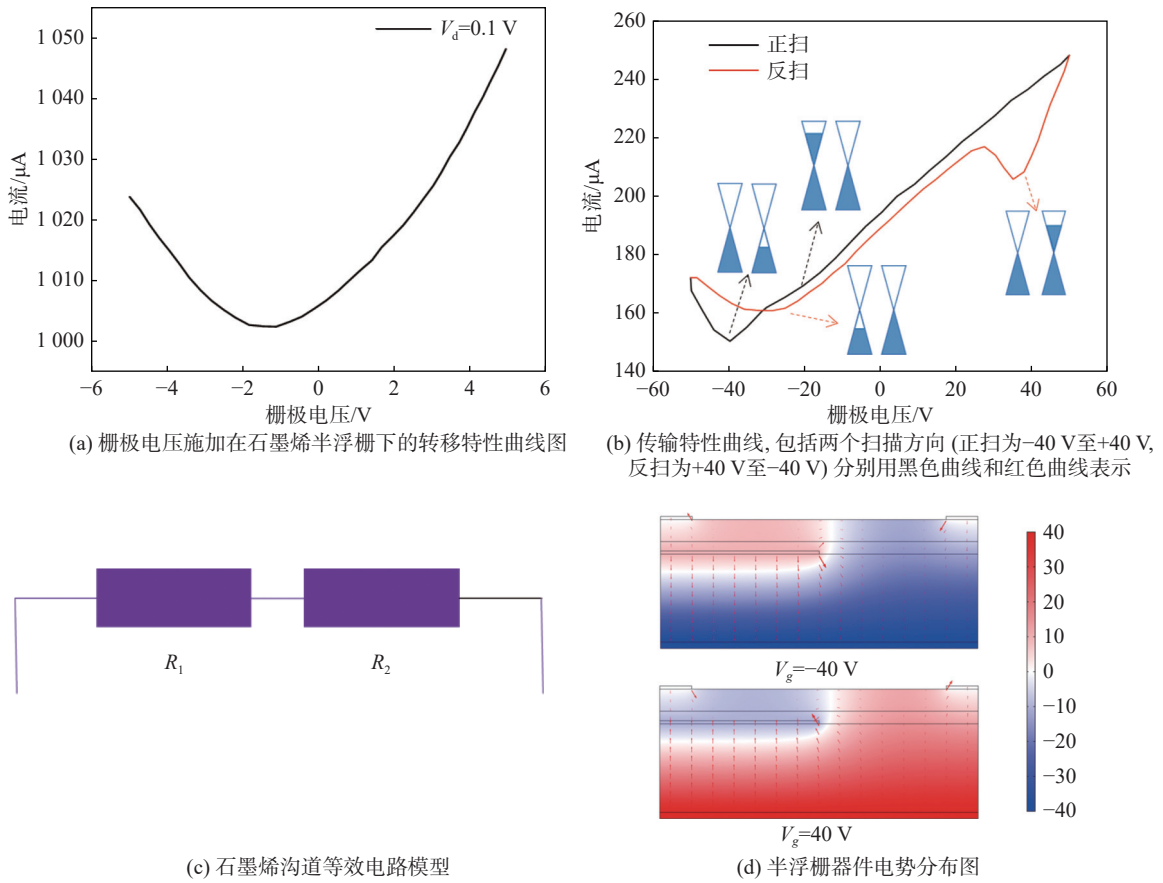


图 3 半浮栅器件的特性曲线、电势分布图和石墨烯沟道等效电路模型

Fig. 3 Characteristic curve, potential distribution diagram and graphene channel equivalent circuit model of semi-floating gate device

的编程和擦除状态下的电流都非常稳定, 在 200 s 的持续时间内, 写入/擦除电流的存储擦除差维持在差值 20 μA 左右, 表明设备表现出相当好的保留行为。但是器件的写入/擦除电流比值很小

(≈ 1), 这与石墨烯零带隙能带结构有关, 零带隙导致石墨烯晶体管无法获得较大的电流开关比^[19]。即便如此, 稳定的存储性能仍然可以使石墨烯浮栅器件应用于存储器结构。

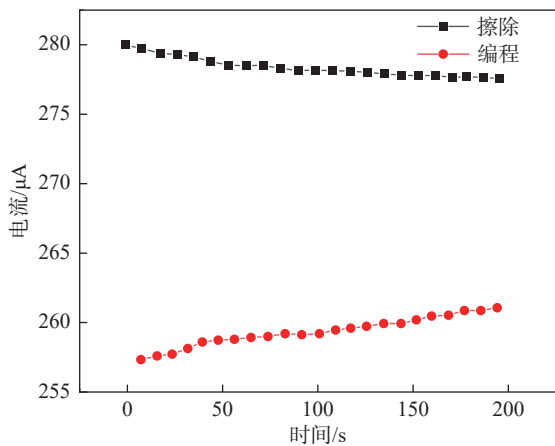


图 4 保留性能曲线

Fig. 4 Retention performance curves

3 结 论

本文利用 PDMS 辅助机械剥离和 PVA 转移工艺制备了石墨烯/h-BN/石墨烯半浮栅场效应晶体管结构。并自组搭建了器件的电学测试平台, 用来对器件的电学性质进行表征。由器件的 $I-V$ 曲线可知, 所设计的器件有着良好的欧姆接触。并且, 我们以浮栅为栅极测量验证了石墨烯沟道的 N 型特性。然后我们在栅极电压扫描范围为 50 V 下测量了器件的转移特性曲线, 器件有着明显的滞回, 并出现双狄拉克点现象, 通过电阻模型和仿真对这种现象进行了定性的分析。最后, 通过测试器件的存储特性, 我们获得比较

稳定的存储擦除差约为 20 μA ，证明器件表现出良好的保留行为和稳定性。基于半浮栅结构的石墨烯场效应晶体管既可以应用于存储器结构，又展现出双狄拉克点现象。通过同一器件平台，我们得到了丰富的实验现象，该研究有助于石墨烯半浮栅器件的深入探索。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] BOLOTIN K I, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(9/10): 351 – 355.
- [3] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308.
- [4] SCHWIERZ F. Graphene transistors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(7): 487 – 496.
- [5] WU Y Q, JENKINS K A, VALDES-GARCIA A, et al. State-of-the-art graphene high-frequency electronics[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(6): 3062 – 3067.
- [6] SHAO Y Y, WANG J, WU H, et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review[J]. *Electroanalysis*, 2010, 22(10): 1027 – 1036.
- [7] 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.
- [8] RAGHAVAN S, STOLICHNOV I, SETTER N, et al. Long-term retention in organic ferroelectric-graphene memories[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(2): 023507.
- [9] LIU M, YIN X B, ZHANG X. Double-layer graphene optical modulator[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(3): 1482 – 1485.
- [10] WANG F, ZHANG Y B, TIAN C S, et al. Gate-variable optical transitions in graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5873): 206 – 209.
- [11] STAMPFER C, SCHURTENBERGER E, MOLITOR F, et al. Tunable graphene single electron transistor[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2378 – 2383.
- [12] VU Q A, LEE J H, NGUYEN V L, et al. Tuning carrier tunneling in van der Waals heterostructures for ultrahigh detectivity[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1): 453 – 459.
- [13] LI D, CHEN M Y, SUN Z Z, et al. Two-dimensional non-volatile programmable p–n junctions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(9): 901 – 906.
- [14] TRAN M D, KIM H, KIM J S, et al. Two-terminal multibit optical memory via van der Waals heterostructure[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(7): 1807075.
- [15] HUANG Y, SUTTER E, SHI N N, et al. Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(11): 10612 – 10620.
- [16] DESAI S B, MADHVAPATHY S R, AMANI M, et al. Gold-mediated exfoliation of ultralarge optoelectronically-perfect monolayers[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(21): 4053 – 4058.
- [17] MEITL M A, ZHU Z T, KUMAR V, et al. Transfer printing by kinetic control of adhesion to an elastomeric stamp[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(1): 33 – 38.
- [18] LI D, WANG X J, ZHANG Q C, et al. Nonvolatile floating-gate memories based on stacked black phosphorus-boron nitride-MoS₂ heterostructures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(47): 7360 – 7365.
- [19] 冯婷婷. 石墨烯场效应晶体管的制备及其特性研究 [D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [20] DI BARTOLOMEO A, GIUBILEO F, SANTANDREA S, et al. Charge transfer and partial pinning at the contacts as the origin of a double dip in the transfer characteristics of graphene-based field-effect transistors[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(27): 275702.
- [21] KATSNELSON M I, NOVOSELOV K S, GEIM A K. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene[J]. *Nature Physics*, 2006, 2(9): 620 – 625.

(编辑: 钱紫衡)