石墨烯霍尔元件

张怡玲^{①②}, 陈冰炎^①, 黄乐^①, 徐慧龙^①, 张志勇^{①*}, 彭练矛^{①②}

① 北京大学纳米电子器件物理与化学教育部重点实验室, 电子学系, 北京 100871;

② 北京大学前沿交叉学科研究院, 北京 100871

* 联系人, E-mail: zyzhang@pku.edu.cn

2014-05-27 收稿, 2014-07-21 接受, 2014-10-15 网络版发表

国家自然科学基金(61321001, 61390504)和国家重点基础研究发展计划(2011CB933001, 2011CB933002)资助

摘要 回顾了石墨烯霍尔元件的现状, 并展望了其应用前景. 石墨烯霍尔元件能够充分发挥石墨烯材料迁移率高和单原子薄层等优势, 规避其没有带隙或者小带隙的缺陷, 其主要的性能包括灵敏度、线性度、分辨率、温度稳定性等都超过了基于传统半导体材料的霍尔元件, 而且制备工艺简单, 容易得到高性能的石墨烯磁敏传感器. 基于化学气相沉积(CVD)生长并转移到绝缘基底上的石墨烯材料, 批量制备出高质量性能均匀的石墨烯霍尔元件. 通过低温的器件加工工艺, 将石墨烯霍尔元件集成到硅基互补性金属氧化物半导体(CMOS)电路中, 实现了高性能混合霍尔集成电路, 展示了石墨烯霍尔元件与硅基 CMOS 集成电路良好的工艺兼容性.

关键词

石墨烯
传感器
霍尔元件
迁移率
集成电路

石墨烯自从 2004 年首次在实验室被分离到绝缘基底^[1], 并发现具有场效应特性以来, 迅速成为研究热点, 成为继碳纳米管之后最热门的电子学材料. 作为一种具有超高载流子迁移率的单原子层薄膜材料, 石墨烯被认为是构建各种纳米级器件的理想材料, 本文将探讨石墨烯在霍尔磁传感器方面的应用.

1 石墨烯器件与霍尔元件

1.1 石墨烯及其电学性质

石墨烯之所以引起广泛关注和它自身的特点是密不可分的. 石墨烯是由碳六元环组成的二维周期蜂窝状点阵结构, 它可以翘曲成零维的富勒烯, 卷成一维的碳纳米管或者堆垛成三维的石墨结构. 因此石墨烯是构成其他碳基 sp^2 杂化纳米结构的基本单元^[2]. 石墨烯的基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环, 是理想的二维纳米材料. 如图 1(a)所示的理想石墨烯结构是平面六边形点阵, 可以看作是一层被剥离的石墨分子, 每个碳原子均为 sp^2 杂化, 碳

原子间通过很强的 σ 键相连, 保证了材料结构的稳定性及优异的力学性能, 并贡献剩余一个 p 轨道上的电子形成大 π 键. π 键垂直于碳原子层平面, 并提供参与导电的可以自由移动的 π 电子, 因此石墨烯具有良好的导电性.

石墨烯的能带如图 1(b)所示, π 态(成键态)电子形成价带, π^* 态(反成键态)电子形成导带, 导带和价带在 k 空间 6 个点上接触, 这些接触点为 Dirac(Dirac)点或者电中性点. 根据晶格对称性, k 空间的 6 个 Dirac 点可以减为 2 个彼此独立的 Dirac 点, 即 K 和 K' . 在大多数情况下, 石墨烯中的电子输运可以采用低能量近似. 在此近似下, Dirac 点附近石墨烯具有线性的色散关系, 其能带可以看作成 2 个圆锥顶对顶接触在 Dirac 点. 石墨烯的能带有两大特点: 第一是零带隙, 既不同于半导体中导带与价带完全分离, 也不同于金属中导带和价带交叠, 石墨烯的导带与价带正好接触, 因此也称为半金属; 第二是其独特的色散关系, 与传统二维半导体在导带底和价带顶具有抛物线性的色散关系完全不同, 石墨烯在 Dirac 点附近

引用格式: 张怡玲, 陈冰炎, 黄乐, 等. 石墨烯霍尔元件. 科学通报, 2014, 59: 3212–3223

Zhang Y L, Chen B Y, Huang L, et al. Graphene Hall elements (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3212–3223, doi: 10.1360/N972014-00516

图1 (网络版彩色)石墨烯的结构的能带

(a) 石墨烯的晶格结构; (b) 石墨烯的能带结构; (c) Dirac 点附近的能带. Reprinted with permission from [3]. Copyright © 2009, Rights Managed by Nature Publishing Group

具有线性的色散关系^[2], 即满足

$$E = \pm v_F \hbar k, \quad (1)$$

其中, v_F 为石墨烯中的电子费米速度, 大约为 1×10^8 cm/s^[2]. 这种线性的色散关系非常类似光子, 因此使得石墨烯中的电子运动具有相对论量子力学机制, 需要用 Dirac 方程进行描述, 而电子本身又是费米子, 所以这种粒子被称为 Dirac 费米子. 除了石墨烯以外, 拓扑绝缘体中电子也具有类似的性质.

根据相对论力学, 石墨烯中电子的能量可以表示为

$$E = \sqrt{m^2 v_F^4 + p^2 v_F^2}, \quad (2)$$

其中 m 为电子的有效质量, $p = \hbar k$ 为电子的动量, 将色散关系式(1)带入式(2)中, 就可以得到电子的有效质量为零. 因此, 在理想情况下, 石墨烯中的电子是无质量的 Dirac 费米子, 这会引发许多奇特的物理现象, 比如异常的半整数量子霍尔效应, Klein 隧穿等等, 以及在费米面 1 eV 线性范围内与粒子物理的类似性等. 因此石墨烯的理论研究具有深刻的学术意义. 同样, 线性的色散关系将会导致独特的能态密度分布, 根据色散关系, 石墨烯中的电子能态密度为

$$g(E) = \frac{|E|}{2\pi \hbar^2 v_F^2}. \quad (3)$$

可见石墨烯的电子态密度随能量的变化关系也是线性的, 这种线性变化, 决定了石墨烯中会具有场效应, 使得其在没有带隙的情况下, 依然能够作为场效应晶体管的沟道材料.

1.2 石墨烯电子器件

石墨烯的问世也被期待对物理学、化学、材料科学、量子信息学、生命科学、以及众多技术领域产生革命性的影响. 在电子器件方面的应用更是被人们寄予厚望, 这里对石墨烯的电学特征总结如下:

(i) 超高的载流子速度. 对于实际器件, 当导电沟道很短, 处于弹道输运时, 电子(或者空穴)均可以费米速度 $v_F \sim 1 \times 10^8$ cm/s 运动, 约达到了光速的 1/300. 长程相互作用(库仑作用或者声学声子)导致的背散射在石墨烯中受到极大抑制. 石墨烯中载流子的平均自由程一般可以达到几百纳米. 石墨烯中的光学声子频率很高, 约为 1600 cm^{-1} , 这样只有在很高的电场下, 载流子才会受到光学声子散射. 因此电子饱和速度非常高, 可以达到约 4×10^7 cm/s, 是 GaAs 的 2 倍, 硅的 4 倍, InP 的 8 倍, 且基本不随场强增加而降低, 没有明显的速度过冲现象. 而当输运沟道很长时, 处于扩散-迁移输运区域时, 器件有超

高的载流子迁移率,目前已经测到的悬空石墨烯的迁移率室温下高达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 为 InP 二维电子气的 10 倍,而且理论预测会更高,估计可以达到 $1 \times 10^6 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. 超高的载流子速度使得石墨烯材料可能在高速电子器件方面极具潜力.

(ii) 良好的稳定性. 首先石墨烯可以承载的电流密度可达 10^8 A/cm^2 , 比目前集成电路中金属互联线大 1 个量级以上. 这使得石墨烯虽然只有 0.34 nm 厚,但仍然能承载较大的电流. 石墨烯的结构非常稳定, C-C 键长仅为 1.42 Å. 当施加外力于石墨烯时,碳原子面可以弯曲变形,使得碳原子不必重新排列来适应外力,从而保持结构稳定. 这种稳定的晶格结构使石墨烯具有极高的热导,实验值约 5000 W/(m K) , 比碳纳米管还大,是金刚石的 2 倍以上. 而且石墨烯还具有超低的静电噪声,石墨烯中的导电电子在轨道中移动时,不会因晶格缺陷而发生严重散射. 由于原子间作用力十分强,在常温下,即使周围碳原子发生挤撞,石墨烯中电子受到的干扰也非常小. 这些特点使得石墨烯在大功率、高稳定性的电子学应用中具有优势.

(iii) 石墨烯是一种二维材料. 与碳纳米管和半导体纳米线等一维材料相比,石墨烯在器件尺寸设计方面更具有灵活性,最重要的是可以连续调节沟道的尺寸来满足不同应用的需要,比如可以通过调节器件的沟道宽度来控制器件的电流,而这是一维半导体材料无法比拟的.

(iv) 可控的材料制备. 目前大量的研究表明石墨烯更有希望进行大规模可控生长,而且目前已经初步实现了高质量石墨烯的规模可控生长^[3],这预示着它将很有可能在不久的将来获得广泛应用. 此外,在特殊的衬底上和特定波长的光线下,由于与基底材料对比度的差异,石墨烯是可以通过光学显微镜观察到的,甚至是肉眼可见的,这极大方便了对石墨烯的表征和操控. 石墨烯已基本实现的大规模可控生长,以及其表征和操控的简单性,对于实际应用来讲是至关重要的.

(v) 零(或者很小)禁带宽度. 从石墨烯的能带结构中可以看出,导带和价带没有完全分开,它们正好在 Dirac 点处相接,因此理想的石墨烯是零带隙的材料,是一种半金属,而不是半导体. 当然,实际情况下石墨烯会受到环境的影响,能带会稍有变化. 例如衬底材料的晶格作用可能会导致石墨烯的对称性

发生破缺,从而产生非常小的带隙. 总的来讲,石墨烯是一种零带隙或者很小带隙的导体,如果进行场调制石墨烯,其费米能级很快会从导带直接过渡到价带或者相反,而不会经过禁带,这就意味着石墨烯场效应晶体管是典型的双极输运性,即改变栅电压,器件会从电子导电直接过渡到空穴导电,或者相反,而不会关断. 因此,石墨烯场效应晶体管的开关比非常小,最好也只有 10 左右,这会导致器件的功耗非常大,不利于数字电路的应用和大规模集成.

考虑到以上特点,射频器件通常被认为是石墨烯最有可能得到应用的领域^[4,5]. 研究人员最初认为石墨烯射频器件能发挥石墨烯载流子迁移率高、饱和速度大等优点,很好地利用石墨烯双极性输运的特点,回避石墨烯晶体管由于没有带隙而不能关断的缺点. 可以说一直以来,石墨烯射频晶体管代表了石墨烯电子器件研究的发展水平,目前石墨烯射频晶体管的本征截止频率已经达到了 400 GHz,集成电路展示了可以工作在 10 GHz 左右的频率下. 但是随着石墨烯射频器件的发展,一些非常重要的问题开始暴露出来,比如接触电阻较大,使得器件尺寸在几百纳米时,接触电阻已经开始起主要作用,缩减器件尺寸再也无法提高器件性能;另外由于石墨烯没有带隙,其场效应晶体管不容易产生稳定的输出饱和,这将严重限制石墨烯射频器件在放大器方面的能力. 这些来自于石墨烯的本征性质的问题开始严重阻碍了其射频器件进一步的发展.

从另外一方面来讲,我们都知道电子器件的性能优势主要来自 2 个方面: 材料优势和工艺优势. 石墨烯与传统半导体材料相比,可能具有一些材料优势,比如载流子迁移率大等,但是在器件加工的工艺上,石墨烯器件则远远落后于发展了半个多世纪的硅或者 III-V 族半导体器件,因此最后器件整体上很难形成相对于传统半导体器件的优势. 特别是对于工艺相对复杂的射频器件和电路,目前石墨烯晶体管的工艺水平还不成熟,因此难以与传统的基于硅或者三五族的射频晶体管相比. 因此我们认为石墨烯在射频领域相对于其他材料的优势并不大.

人们一直在寻找一些更能发挥石墨烯优势的应用领域. 对于石墨烯这样一种新材料来说,越是简单的工艺流程越能发挥它在材料特性上的优势. 因此,如果想让石墨烯更早地被产业界利用,相比于射频晶体管或者其他的一些复杂电子器件,我们应该将

注意力放在一些工艺更简单的器件上,而霍尔元件正是这样一个非常适合石墨烯的领域。

1.3 石墨烯霍尔元件

霍尔元件是一种利用霍尔效应的磁传感器^[6]。霍尔效应是电磁效应的一种,这一现象是美国物理学家霍尔于 1879 年在研究金属的导电机制时发现的。当在通电导体上外加与电流方向垂直的磁场时,会使得导体中的电子和空穴受到不同方向的洛伦兹力而在不同端面上聚集,在 2 个端面上的电子和空穴之间会产生电场,后来的电子和空穴会受到此电场力的作用,从而平衡掉磁场对其产生的洛伦兹力,使得后来的载流子能顺利通过导体而不会发生偏移,这一现象称为霍尔效应,其产生的内建电压称为霍尔电压。

霍尔元件具有无接触、抗环境干扰能力强和集成电路完全兼容等优点,可以测量从地磁场(0.5 G)到 10^5 G 的磁场。霍尔元件在我们的生活中可以说无处不在,在汽车、家电等商品中应用十分广泛,每年的市场需求超过 20 亿个,是目前使用最多的传感器。霍尔元件的制备工艺十分简单,通常只需要有定义电极和沟道的两次图形化工艺,因而可以在很大程度上减小器件制备工艺中对材料性能的影响。

霍尔元件的主要性能参数有灵敏度、分辨率、温度系数、线性度等^[6,7],这些性能参数与材料的特性紧密相关,也正是它们决定了石墨烯是一种非常适合霍尔元件的材料。

灵敏度通常定义为霍尔电压与外加磁场的比值^[6,7],反映了霍尔元件对于外加磁场的响应能力,因此灵敏度是常用的一个衡量霍尔元件性能的指标,大的灵敏度可以降低应用中对后级放大器的要求。霍尔元件有 2 种工作模式(即驱动方式):恒流模式和恒压模式^[8]。如果在 2 个激励电极之间增加一个恒定电流 I ,那么霍尔元件就工作在恒流模式,在垂直于元件方向的磁场 B 的作用下,霍尔电压为

$$V_H = S_I IB, \quad (4)$$

其中 $S_I = \frac{1}{I} \frac{\partial V_H}{\partial B} \Big|_{I=\text{Const}}$ 为霍尔元件的电流灵敏度。

而如果在两个激励电极之间增加一个恒定电压 V ,那么霍尔元件就工作在恒压模式,在垂直于元件方向的磁场 B 的作用下,霍尔电压为

$$V_H = S_V VB, \quad (5)$$

其中 $S_V = \frac{1}{V} \frac{\partial V_H}{\partial B} \Big|_{V=\text{Const}}$ 为霍尔元件的电压相对灵敏度。

霍尔元件的灵敏度也可以写成器件材料和结构的参数,即

$$S_I = \frac{1}{qn_s}, \quad (6)$$

$$S_V = \frac{\mu W}{L}, \quad (7)$$

其中, q 是电子电荷, W 和 L 是器件的宽度和长度, n_s 为沟道载流子的面密度,而 μ 为沟道中载流子的迁移率。

我们首先利用机械剥离得到的石墨烯材料制备出了石墨烯霍尔元件,并研究其性能,器件结构和性能如图 2 所示。这里采用的是常用十字结构霍尔沟道,制备工艺非常简单,主要是通过电子束光刻和感应耦合离子刻蚀(ICP)来完成石墨烯的图形化,然后再用图形化金属层作为接触电极,加工出来的霍尔元件扫描电子显微镜图如图 2(a)所示。霍尔元件主要依靠霍尔效应工作,其工作原理如图 2(b)所示,载流子在激励电极的驱动下沿着 x 方向运动,如果在 z 方向具有磁场,那载流子会受到洛伦兹力作用而在 y 方向发生偏转,从而在 y 方向产生霍尔电压,而霍尔电压的大小将反映出外界磁场的大小。我们分别测量了石墨烯霍尔元件在电流偏置和电压偏置下的磁场响应,如图 2(c)和(d)所示。在恒流模式下,霍尔电压跟磁场强度保持较好的线性关系,并且电流灵敏度约为 550 V/(A T),性能优于一般的商用霍尔元件。最为重要的是,在电压模式下,霍尔电压跟磁场强度依然有较好的线性关系,线性度误差小于 $\pm 1\%$,远远优于传统半导体霍尔元件的 10%。这体现出了石墨烯霍尔元件的另外一个重要优势,可以在恒压模式下很好地工作。传统霍尔元件在恒流模式下线性度很好,而恒压模式下则由于磁阻效应的存在,线性度非常差,因此一般工作在恒流模式。但是,相对于恒压源,提供恒流源难度更大。由于石墨烯的能带结构简单、对称,石墨烯霍尔元件中磁阻效应的影响不大,因此在恒流模式下仍然具有很好的线性度,这意味着石墨烯霍尔元件可以在恒流模式下很好地工作,从而大大降低了驱动电路的负担。

对于实际应用来说,霍尔元件的温度稳定性非常重要,决定了其应用的范围。目前市场上常用的霍尔元件都有一定的温度适用范围,在相对极端的温

图 2 (网络版彩色) 石墨烯霍尔元件及其性能表征

(a) 扫描电子显微镜照片, C1 和 C2 为激励电极, 施加激励电流, C3 和 C4 为霍尔电极, 用于测量霍尔电压; (b) 工作原理图; (c) 恒流模式下霍尔电压随磁场的变化关系; (d) 恒压模式下霍尔电压随磁场的变化关系; (e) 恒压模式下电压灵敏度随温度的变化关系; (f) 石墨烯霍尔元件与商用 GaAs 霍尔元件的温度稳定性对比

度条件下就不能正常工作, 这主要是由于半导体材料的载流子浓度和迁移率通常会随着温度的改变发生较大变化. 而在衬底上的石墨烯中载流子的主要散射机制是库仑散射, 因此迁移率几乎不依赖于温度, 这使得石墨烯霍尔元件在恒压模式下电压灵敏度对温度的变化依赖很弱, 如图 2(e) 所示, 在从 2 K 到 400 K 的温度范围内, 石墨烯霍尔元件的电压灵敏度变化不超过 20%^[7]. 图 2(f) 比较了石墨烯霍尔元件和 GaAs 霍尔元件的温度稳定性, 显然, 前者在温度稳定性方面具有巨大的优势, 尽管 GaAs 霍尔元件已经

是传统半导体霍尔元件中温度稳定性最好的.

可见, 作为一种磁敏传感器, 霍尔元件的灵敏度强烈依赖沟道材料和结构, 而石墨烯作为霍尔元件沟道材料将极具优势. 首先, 石墨烯只有一层原子厚度, 堪称我们可以利用的最薄的材料, 因此相对于传统半导体材料来说, 石墨烯具有着更低的载流子面密度, 因此会具有更高的电流灵敏度; 而且, 石墨烯具有超高的载流子迁移率, 因此, 会有超高的电压灵敏度.

图 3 总结了石墨烯材料特性将会带来的霍尔元

件性能方面的优势,从材料性质上看,石墨烯在霍尔传感器方面将具有如下优势。

(1) 石墨烯是一种本征迁移率极高的材料,室温下其电子和空穴的本征迁移率均可达 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。这意味着用石墨烯制备的霍尔元件有可能达到很高的灵敏度和分辨率。

(2) 石墨烯能带结构特殊,其线性色散关系和禁带宽度为 0 的特点,导致其载流子本征激发和温度是平方关系,不同于常见半导体中的指数关系,这意味着石墨烯霍尔元件温度稳定性将优于常见半导体材料制备的霍尔元件。

(3) 石墨烯仅为单原子层厚,让石墨烯霍尔元件具有着更低的载流子面密度,因此会具有更高的电流灵敏度;而且该载流子面密度很容易受到栅电极的调制,使得霍尔元件的重要性能可以很容易地被调节。

(4) 石墨烯中的 C-C 键很强,这使得石墨烯具有很强的机械稳定性和电学稳定性,保证石墨烯能承受较大的外界电场和机械应力的作用。

(5) 从器件制备角度看,石墨烯仅为单原子层厚,因而加工很容易;更为重要的是,石墨烯具有和硅基 CMOS 技术兼容的潜力,因而有望将石墨烯的高迁移率优势和 CMOS 电路的优势结合在一起,构成高灵敏度、高分辨率、高集成度、低成本的霍尔集成电路。

总之,霍尔元件是非常适合石墨烯的一个领域,不仅能发挥石墨烯高迁移率、超薄、噪声低、温度稳定性等优点,还能避开石墨烯没有带隙无法关断的劣势,同时霍尔元件的工艺简单,更能够发挥出石墨烯的材料优势。相比其他领域,霍尔元件对新材料的接纳程度也更开放,实现商用的材料种类更多。这不

图3 (网络版彩色)石墨烯材料特性对应的霍尔元件性能优势

是一个由某一种材料所统治的领域,因而这也是一个石墨烯相对更容易进入的领域。综上所述,霍尔元件是石墨烯最接近产业化的方向。

2 石墨烯霍尔元件的批量制备

尽管石墨烯霍尔元件拥有很好的特性,特别是在灵敏度、线性和温度稳定性等主要性能方面已经超过了现有的半导体霍尔元件^[7,9-11],但是要实现真正的实用化,能够批量制备也是一个重要的前提条件。与大多数一维纳米管/线材料相比,石墨烯材料的一个重要优势在于能够批量制备,这为石墨烯霍尔元件的批量制备提供了前提。目前石墨烯制备的方法有很多,通过化学气相沉积(CVD)的方法在金属上生长/转移到绝缘基底的方法,无疑是目前发展最成熟,而且也最有希望实现产业化的方法。

与机械剥离的石墨烯相比,CVD生长的石墨烯一般被认为质量较差,无法构建高性能的电子器件。但是近年来随着石墨烯的CVD生长、转移技术的提高,CVD石墨烯的质量得到了大幅度的提高,已经可以满足制备高性能电子器件的需求。图4给出的是本课题组^[12]在CVD生长的石墨烯上制备出的霍尔元件。石墨烯的制备是以Pt片(厚度为50 μm,纯度为99.95%)作为基底在1070 °C下通入CH₄气体作为碳源生长而成的。生长完成后,再通过“气泡法”将石墨烯转移到覆盖有285 nm氧化硅层的硅基底上。从光学照片(图4(a))和拉曼光谱(图4(b))来看,转移的石墨烯是大范围均匀的高质量单层材料。通过基于电子束光刻的加工技术,我们可以在该石墨烯上制备出底栅晶体管(图4(c))。通过对其电学测量曲线(图4(d))进行分析可以发现,该石墨烯中电子和空穴的迁移率都高于7000 cm²/(V·s),这表明CVD的石墨烯质量已经不亚于机械剥离的石墨烯了。同时基于这种石墨烯样品制备了霍尔元件,依然采用如图4(e)所示的十字结构,其霍尔电压对磁场的响应如图4(f)所示,器件的电流灵敏度高达1700 V/(A·T),远远高于现有的半导体霍尔元件。这表明,通过CVD生长的石墨烯也能制备出高性能的霍尔元件。

目前国内外各种石墨烯电子器件主要是通过电子束光刻制备的,我们在图2和4中展示的石墨烯霍尔元件也是通过电子束光刻制备,而电子束光刻效率低、成本高,仅适合研究,如果要想实现规模生产,必须采用成本更低、效率更高的光学光刻来制备器件。

图 4 基于 CVD 生长的石墨烯制备霍尔元件

(a) 转移到 Si/SiO₂ 基底上的石墨烯的光学照片; (b) 拉曼光谱图; (c) 石墨烯晶体管扫描照片; (d) 典型的石墨烯晶体管的转移曲线; (e) 石墨烯霍尔元件的光学显微镜照片, 以及(f) 在恒流模式下的霍尔电压随磁场的变化关系

而采用光学光刻制备高性能的石墨烯器件存在很多问题, 例如光学光刻通常会导致石墨烯中载流子迁移率显著降低、接触电阻显著增大等. 本研究组^[9]解决了这一系列的问题, 成功采用光学光刻方法批量制备出高性能的石墨烯霍尔元件(图 5(a)), 测量了其中的 81 个器件, 成品率超过 80%, 而且对应着霍尔元件灵敏度的 2 个主要性能参数: Dirac 电压和载流

子迁移率, 两者范围较小, 表明器件性能非常均匀(图 5(b)). 霍尔元件(图 5(c))在恒流和恒压工作时都体现出很好的线性度, 而且典型电流灵敏度达到 1200 V/(A T)(图 5(d)).

3 石墨烯霍尔元件的性能极限探索

我们已经展示了石墨烯霍尔元件与传统半导体

图5 (网络版彩色)通过光学光刻技术批量制备的石墨烯霍尔元件

(a) 霍尔元件阵列图, 红色框内是有石墨烯的部分, 共 81 个器件; (b) 全部元件的主要性能统计图; (c) 石墨烯霍尔元件的扫描电子显微照片; (d) 元件的磁场响应特性. 其电流灵敏度为 1200 V/(A T)

霍尔元件相比具有明显的性能优势, 但是这个优势到底有多大? 石墨烯霍尔元件到底可以做到多好? 因此, 探索石墨烯霍尔元件的性能极限, 也是一个非常重要的问题, 这个性能极限决定了其最终应用领域和技术发展的上限.

我们进一步改进了石墨烯霍尔元件的制备工艺, 比如采用衬底修饰增加石墨烯转移的成品率以及调整 Dirac 电压位置(载流子浓度), 通过增强的去胶剂去除光刻过程中残留的光刻胶对石墨烯通道的污染, 改善器件接触等等手段, 制备出了更高性能的石墨烯霍尔元件^[10]. 如图 6 所示, 最终器件的载流子迁移率为 $6900 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 而对 Dirac 点电压的有效调节使得器件的电流灵敏度高达 $2093 \text{ V}/(\text{A T})$.

分辨率是衡量霍尔元件性能的最为重要的指标. 它反映的是霍尔元件可以测量的最小的磁场, 通常可以表示为^[10]

$$B_{\min} = N_V / S_A, \quad (8)$$

其中 N_V 是输出端的电压噪声频谱密度, S_A 是霍尔元件的绝对灵敏度. 从公式(8)中我们可以看出分辨率是一个与器件噪声直接相关的参数, 而石墨烯通常被认为是一种低噪声的材料, 因此石墨烯霍尔元件也被期待会有良好的分辨率. 噪声测量结果(图 6(d))表明, 在工作频率 3 kHz 下, 石墨烯霍尔元件的分辨率高达 $1 \text{ mG}/\text{Hz}^{0.5}$, 而目前最好的石墨烯霍尔元件的分辨率为 $5 \text{ mG}/\text{Hz}^{0.5}$.

表 1 比较了优化的石墨烯霍尔元件与其他石墨烯/半导体霍尔元件的主要性能, 发现本实验组的石墨烯霍尔元件同时具有更高的电流灵敏度和更高大的磁场分辨率^[10].

值得注意的是, 灵敏度和分辨率对霍尔元件沟道材料的要求是不一样的, 追求高的灵敏度会要求沟道有更低的载流子浓度, 但是低的载流子浓度会导致噪声增加, 从而会降低霍尔元件的分辨率. 一般来说, 石墨烯霍尔元件的分辨率可以写成^[11]

图 6 石墨烯霍尔元件的极限性能

(a) 典型的器件光学图片; (b) 磁场响应; (c) 电流灵敏度随着激励电压的变化关系; (d) 不同工作频率下的磁场分辨率

$$B_{\min} \propto \mu^{-5/2} n_{2D}^{-1/2} f^{-1/2} . \quad (9)$$

降低载流子的浓度 n_{2D} 会降低分辨率, 而增加载流子迁移率, 则会更大程度增加分辨率. 可见, 石墨烯的高迁移率是其霍尔元件高性能的主要来源, 高的迁移率不仅会带来更高的电压灵敏度, 而且大大提高了器件的分辨率. 目前本实验组石墨烯霍尔元件中的载流子迁移率只有 $6900 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 而石墨烯本征(悬空)载流子迁移率高达 $200000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, 即使在基底

上的石墨烯迁移率也可以高达 $20000 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 以上. 由此可见, 如果能够提高石墨烯的质量, 霍尔元件的性能还有很大的提升空间.

4 石墨烯霍尔元件/硅基 CMOS 混合集成电路

霍尔器件除了霍尔元件外还有形式更复杂、功能

表 1 各种霍尔元件的主要性能比较(室温, 低频工作), 主要比较参数是电流灵敏度 S_I , 载流子迁移率 μ , 偏置电流 I_C , 工作频率 f , 噪声等效电压 N_V 和磁场分辨率 $B_{\min}$

	$\mu \text{ (cm}^2/(\text{V s}))$	$S_I \text{ (V/(A T))}$	$f \text{ (kHz)}$	$N_V \text{ (nV/Hz}^{0.5})$	$B_{\min} \text{ (mG/Hz}^{0.5})$	文献
二维电子气(2DEG)	20000	480	1.6	40	35	[13]
2DEG	30000	357	3	300	5	[14]
石墨烯 1	3000	1021	3.3	600	20	[8]
石墨烯 2	NA	1200	3	1000	3000	[15]
本实验组的 石墨烯	6900	2093	3	50	1	[10]

更强大的霍尔集成电路,即将霍尔元件与信号处理电路集成在一起。目前的霍尔集成电路主要是硅霍尔集成电路,性能最终受限于低性能的硅基霍尔元件,而高性能的 III-V 族霍尔元件工艺与硅基 CMOS 集成电路不兼容,因此目前霍尔集成电路的问题在于无法将最好的霍尔元件和最好的集成电路结合起

来。而石墨烯霍尔元件的出现,将有可能改变这种困境。目前基于 CVD 生长和转移后的石墨烯器件的加工工艺中温度没有超过 200^[16],这种低温加工工艺使得我们在硅基 CMOS 芯片上集成石墨烯霍尔元件成为可能。

图 7 给出了一种集成了石墨烯霍尔元件/硅基

图 7 (网络版彩色)石墨烯霍尔元件/硅基 CMOS 混合霍尔集成电路

(a) 典型的霍尔线性放大电路的电路图,其中包括石墨烯的霍尔元件和硅基 CMOS 的放大电路; (b) 硅基 CMOS 放大电路的带宽测试; (c) 混合集成电路的器件原理剖面图; (d) 集成后电路的光学照片; (e) 集成功能测试图; (f) 混合集成电路对交变磁场的响应

CMOS 电路的线性霍尔放大电路, 根据其电路原理图(图 7(a)), 石墨烯霍尔元件可以探测外界磁场变化, 产生的霍尔电压被输入到硅基 CMOS 器件构成的线性放大电路中, 得到放大后的电压, 这种集成会大大增加霍尔元件的灵敏度和分辨率. 硅基 CMOS 集成电路是采用商用的 $0.18\ \mu\text{m}$ 技术加工, 放大器设计带宽是 $1.5\ \text{MHz}$, 增益为 50, 其增益-频率测试如图 7(b)所示. 完成 CMOS 加工后, 我们在实验室进行石墨烯霍尔元件的加工. 首先将 CVD 生长的石墨烯材料转移到硅基芯片的钝化层上, 然后通过基于电子束光刻图形化技术的微加工方法制备出石墨烯霍尔元件, 并将其电极连接到相应的硅基电路上^[16]. 器件结构原理图如图 7(c)所示, 值得注意的是, 石墨烯器件位于硅基器件的上方, 不额外占据芯片面积, 因此实际上是一种三维混合功能集成电路. 最终的霍尔集成电路如图 7(d)所示. 集成电路的测试根据图 7(e)所示的方案进行, 我们将一个磁铁固定在马达上, 马达转动时会产生一个交变的微弱磁场, 将霍尔集成电路放在马达上方, 就可以准确地测量到该交变磁场的信号(图 7(f)).

5 总结和展望

由于制备工艺简单, 石墨烯材料的优异特性可以直接转移成石墨烯霍尔元件的性能优势. 与传统半导体霍尔元件相比, 石墨烯霍尔元件已经呈现出了明显的优势, 主要包括: 灵敏度高, 典型值: $1000\ \text{V}/(\text{A}\cdot\text{T})$ (目前产品典型值 $200\ \text{V}/(\text{A}\cdot\text{T})$); 超低工作电压, $1\ \text{V}$, 目前典型值($12\ \text{V}$); 电压工作模式下线性度好, $\pm 1\%$ ($1\ \text{T}$ 磁场下), 已有产品典型值, $\pm 10\%$; 高分辨率, 低频下可达 $1\ \text{mG}/\text{Hz}^{0.5}$; 温度稳定性好: $-270\ ^\circ\text{C}\sim 130\ ^\circ\text{C}$, 温度漂移系数小于 $1/10000$; 与硅基 CMOS 兼容性好; 工艺简单, 成本低.

另外, 目前在石墨烯材料制备和加工工艺上的进展, 使得高性能石墨烯霍尔元件的批量制备成为可能. 与硅基 CMOS 集成电路良好的工艺兼容性, 使得最好性能的霍尔与最成熟集成电路的结合成为可能, 从而大大提高霍尔集成电路的性能.

总之, 霍尔元件是最能充分发挥石墨烯材料优势的领域之一, 而石墨烯霍尔元件可能是石墨烯材料在电子器件方面最先获得应用的领域.

参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162
- Ando T. The electronic properties of graphene and carbon nanotubes. *NPG Asia Mater*, 2009, 1: 17–21
- Lin Y M, Valdes-Garcia A, Han S J, et al. Wafer-scale graphene integrated circuit. *Science*, 2011, 332: 1294–1297
- Schwierz F. Graphene transistors. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 487–496
- Boero G, Demierre M, Besse P A, et al. Micro-hall devices: Performance, technologies and applications. *Sens Actuator A-Phys*, 2003, 106: 314–320
- Xu H, Zhang Z, Shi R, et al. Batch-fabricated high-performance graphene hall elements. *Sci Rep*, 2013, 3: 1207
- Hara T, Mihara M, Toyoda N, et al. Highly linear gaas hall devices fabricated by ion implantation. *IEEE Trans Electron Devices*, 1982, 29: 78–82
- Shi R, Xu H, Chen B, et al. Scalable fabrication of graphene devices through photolithography. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 113102
- Huang L, Zhang Z, Chen B, et al. Ultra-sensitive graphene hall elements. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 183106
- Xu H, Huang L, Zhang Z, et al. Flicker noise and magnetic resolution of graphene hall sensors at low frequency. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 112405
- Gao L, Ren W, Xu H, et al. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum. *Nat Commun*, 2012, 3: 699
- Pal A N, Ghosh A. Ultralow noise field-effect transistor from multilayer graphene. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 082105
- Kazakova O, Gallop J C, Cox D C, et al. Optimization of 2DEG InAs/GaSb hall sensors for single particle detection. *IEEE Trans Magn*, 2008, 44: 4480–4483
- Heremans J. Solid state magnetic field sensors and applications. *J Phys D Appl Phys*, 1993, 26: 1149
- Huang L, Xu H, Zhang Z, et al. Graphene/Si CMOS hybrid Hall integrated circuits. *Sci Rep*, 2014, 4: 5548

Graphene Hall elements

ZHANG YiLing^{1,2}, CHEN BingYan², HUANG Le¹, XU HuiLong¹, ZHANG ZhiYong¹ & PENG LianMao^{1,2}

¹Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices and Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China;

²Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Peking University, Beijing 100871, China

We review the recent development of graphene Hall elements and discuss their potential applications. Hall elements can take full advantage of the properties of graphene, especially its high carrier mobility and monoatomic layer thickness, while bypassing its shortcomings such as small or zero bandgap. High-quality, uniform Hall elements are fabricated in batches by simple processes using CVD-derived graphene. The performance of graphene Hall elements including sensitivity, linearity, resolution and temperature stability outperforms that of Hall elements based on conventional semiconducting materials. Moreover, graphene Hall elements have been integrated with standard silicon CMOS circuits using a low-temperature process to realize high-performance hybrid Hall integrated circuits, indicating the excellent compatibility between graphene Hall elements and silicon CMOS technology.

graphene, sensors, Hall elements, mobility, integrated circuits

doi: 10.1360/N972014-00516