

文章编号: 2095-4980(2022)06-0513-11

石墨烯及石墨烯场效应管的辐照效应研究进展

史明霞^{1,2}, 王焕灵^{1,2}, 陈飞良^{1,2}, 李沫^{1,2}, 张健^{1,2}

(1.电子科技大学 电子科学与工程学院(示范性微电子学院), 四川 成都 611731;

2.电子科技大学长三角研究院, 浙江 湖州 313000)

摘要: 石墨烯由于高迁移率、高导热性、柔韧性好和机械强度高优异性能使其成为构筑新型纳米电子器件的重要材料, 已成为电子信息、生物医学、显示等领域的研究热点。当石墨烯材料及其电子器件放置于含有辐照因素的场景中时, 会因为与高能光子和带电粒子等相互作用而改变晶格结构或积累电荷, 使石墨烯材料及电子器件的性能发生变化。本文主要综述了典型辐照因素对石墨烯及器件的主要效应及研究进展, 旨在总结不同辐照在石墨烯及其电子器件中引发的物理效应, 归纳其微观-宏观性质变化, 为加深石墨烯材料及器件的辐照效应的理解, 推动其在辐照场景中的实际应用奠定基础。

关键词: 石墨烯; 场效应管; 辐照效应

中图分类号: TN386; O471.4

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2022062

Progress in the study of irradiation effects of graphene and graphene field effect transistors

SHI Mingxia^{1,2}, WANG Huanling^{1,2}, CHEN Feiliang^{1,2}, LI Mo^{1,2}, ZHANG Jian^{1,2}

(1.School of Electronic Science and Engineering(National Exemplary School of Microelectronics), University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu Sichuan 611731, China; 2.Yangtze Delta Region Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Huzhou Zhejiang 313000, China)

Abstract: Graphene has become a type of important material for the construction of new nanoelectronic devices due to its high mobility, high thermal conductivity, good flexibility as well as mechanical strength. When graphene materials and their electronic devices are placed in a scene containing irradiation factors, the lattice structure can be changed. The charges then are accumulated due to interactions with high-energy photons and charged particles, resulting in changes in the performance of graphene materials and electronic devices. This paper mainly reviews the main effects of typical irradiation factors on graphene and its devices and the research progress, aiming to summarize the physical effects induced by irradiations on graphene and its electronic devices. This work deepens the understanding of the irradiation effect on graphene materials and devices, and lays a foundation for promoting its practical application in the irradiation scene.

Keywords: graphene; graphene field effect transistors; irradiation effects

随着微纳电子技术的不断发展, 硅基器件的工艺和设计已接近摩尔极限, 研究人员不断寻找可以辅助硅基发展的新材料。2004 年英国曼切斯特大学的科学家 NOVOSELOV K S, GEIM A K 使用机械解理的方式从石墨中分离出石墨烯^[1], 发现其具有高迁移率、高导热性、高柔韧性和机械强度等优良性能。石墨烯晶体在室温下载流子迁移率理论上可达 $1.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 比硅的饱和电子迁移率 ($1400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 高 2 个数量级, 这意味着使用石墨烯制备的电子器件的速度可高于硅基器件^[2]。此外, 石墨烯拥有优异的光学、电学、力学特性, 在材料学、微纳加工、能源、生物医学等方面也有重要的应用前景。

实际应用中, 如航空航天、核能动力、医学影像、高能物理等场景常常存在各种辐照因素, 会对电子器件性能产生不可忽略的影响, 如缺陷积累使器件性能退化、单粒子效应造成的器件逻辑错误^[3]、瞬时电离强脉冲造成器件烧毁等。电子器件的辐照效应研究对于理解电子器件可能的失效机理、提高辐照可靠性极为重要。石墨

收稿日期: 2022-02-26; 修回日期: 2022-03-14

烯同样在上述辐照环境中有着广泛的应用,由于单层石墨烯仅有一个原子层厚^[4],带电粒子使碳原子发生位移从而改变石墨烯的晶格结构,悬空的碳键吸附空气中的分子使石墨烯的掺杂改变;高能光子在石墨烯与氧化层界面产生空穴电子对,或被界面陷阱捕获,或在栅氧层中积累,改变载流子的迁移率以及器件的击穿特性,这些效应都会使石墨烯及石墨烯器件的性能发生变化。因此,研究石墨烯的辐照效应同样具有重要的科学意义,国际上相关研究受到的重视日益提高。基于此,本文主要综述了石墨烯及石墨烯典型电子器件——场效应器件的主要辐照效应研究进展,总结了辐照中的主要物理现象,讨论了石墨烯微观变化与器件宏观表现的关系,为推动石墨烯器件在辐照场景的实用化提供参考。

1 石墨烯材料的性质及主要辐照类型

石墨烯是从石墨上剥离的具有一个碳原子厚度的材料^[4],其碳原子在平面内周期性排列形成二维蜂窝状结构,如图1所示。石墨烯是实验上发现的第一种严格意义上的二维晶体材料,每个碳原子拥有一个未成对电子,在面内形成一个无穷大的 π 键^[3],使石墨烯晶格结构非常稳定且电子在轨道中移动所受到的干扰非常小,因此石墨烯具有优异的导电性能。理论计算表明,石墨烯是一种零带隙的半导体材料^[5],呈现半金属性,在二维材料中有最高的机械强度、晶体和电子质量。石墨烯的晶格结构导致了独特的电子能带结构^[6],如图2所示,第一布里渊区的6个顶点为费米点(也称为狄拉克点或K点),导带和价带关于狄拉克点对称,因此在纯净的石墨烯中,电子和空穴具有相同的性质。即在狄拉克点附近,电子的能量与波矢成线性的色散关系: $E=V_F P=V_F \hbar k$ 。其中, V_F 为费米速度,大约为光速的1/300, k 为波矢。狄拉克点附近电子由于受到周围对称晶格势场的作用,载流子的有效静质量为0,费米速度接近于光速,呈现相对论的特性,因此狄拉克点附近的电子性质用狄拉克方程(Dirac)进行描述。纯净的石墨烯中电子的平均自由程达亚微米量级,近似弹道运输,其较大的费米速度^[7]和较低的接触电阻有助于进一步缩短器件的开关时间^[8-9],使石墨烯器件具有超高频的响应特性和工作速度^[10-14]。

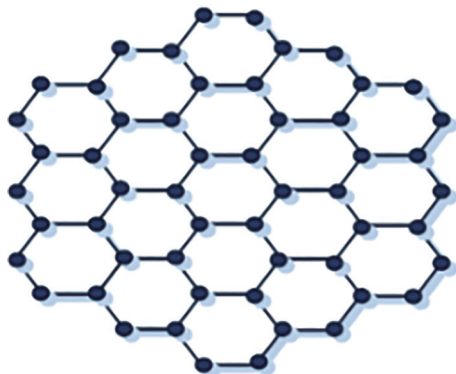


Fig.1 Structure of monolayer graphene
图1 单层石墨烯的结构

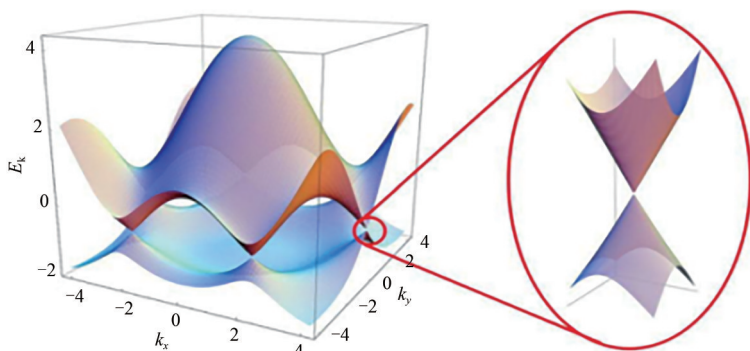


Fig.2 The three-dimensional energy band structure of graphene
图2 石墨烯的三维能带结构

常见的辐照因素主要来自空间环境、高能物理实验、核环境、自然环境以及工艺加工环境等。空间环境主要为带电粒子、范·艾伦带中捕获的质子及电子、地磁层中捕获的重离子、宇宙射线中的质子及重离子和太阳耀斑产生的质子及重离子。高能物理实验中 π 介子相互碰撞产生高通量带电粒子、 γ 射线及中子;核环境主要是核反应产生的 γ 射线、中子等^[15];工艺环境则主要包括用于显示和加工的高能电子、重离子等。一般情况,可将辐照源分为带电粒子(包括质子、 α 粒子和重离子)、不带电粒子(主要为中子)以及高能光子(X射线、 γ 射线)^[16],产生的效应分别为电离损伤和非电离损伤。除瞬时电离引发的剂量率效应和单粒子效应外,电离损伤的能量在体内积累一段时间还可形成总剂量效应;非电离损伤则主要指原子位移形成的缺陷。不同能量的高能光子和高能粒子进入固体物质中,能量损失的方式不同,造成的损伤机制也不同,下文将进行详细阐述。

2 石墨烯材料的典型辐照效应

2.1 高能光子对石墨烯的辐照效应

高能光子主要是X射线和 γ 射线,对石墨烯的损伤以电离损伤为主。高能光子通过与物质相互作用产生次级电子,次级电子引起物质的原子发生电离和激发^[16],随着光子能量的不同,产生的相互作用也不同^[15,17],如图3所示。当光子能量位于能谱低端时,以光电效应为主,光电效应就是入射光子所带能量大于靶原子壳层电子

的电离能并将全部能量传递给靶原子，使靶原子的束缚电子获得能量并被激发出来，见图4(a)；中间能量的光子则以康普顿效应为主，即入射光子与靶原子最外层的电子发生能量传递，将一部分能量给最外层电子形成反冲电子，入射光子自身的运动方向和能量发生变化^[18]，见图4(b)；当光子能量再高一些，会与靶原子原子核的库伦场发生作用，从而形成电子对，且正负电子对的发射方向基本沿着光子的入射前倾方向^[19]，见图4(c)。

高能光子与固体物质相互作用包括瞬态(如单粒子效应和剂量率效应)和稳态(总剂量效应)。目前报道的高能光子与石墨烯相互作用主要是总剂量效应，基本过程为：当高能光子辐照时，会将空气中的水分子分解，形成的H原子与O原子吸附在石墨烯表面，辐照时的温度可使H、O原子发生降解，从而形成空穴缺陷。2011年ZHANG E X用10 keV射线辐照SiO₂上的石墨烯，总剂量为50~300 krad，拉曼测试结果显示，随着总剂量的增大，D峰逐渐增强^[20]。由于D峰代表石墨烯碳晶格的缺陷和无序，证明辐照过程中有缺陷产生。2012年PUZYREV等利用密度泛函理论和动力学蒙特卡罗相结合的模拟方法，研究了10 keV的X-ray对石墨烯辐照的影响与电离总剂量的关系^[21]，为深入理解辐照过程中微观原子结构的变化提供思路与借鉴。随着电离总剂量的增大，D峰和D峰强度增大，D峰的出现代表有缺陷的出现或C-C键断裂，经过退火后，D峰的峰强减小但并未恢复到初始状态，因此预示有空位状态的缺陷产生^[22]。通过计算发现，高能光子辐照石墨烯时会把空气中的水分子和氧分子分解成H原子和O原子，O原子吸附在石墨烯碳环上^[23-24]，形成C-O和O-C-O。初始时，O原子和H原子的含量都很高，辐照过程中石墨烯表面温度升高，H原子和O原子形成小团簇使H原子和空位被清除，石墨烯被剩余的O原子修饰。随着时间的推移，O原子的移除使石墨烯形成空位缺陷^[21](即O原子的解吸，也称退火过程)，如图5所示。退火后的O原子覆盖率与O原子的初始浓度成正比，空位的形成也与O原子的初始覆盖率成正比，若石墨烯吸附的O原子大于H原子，H原子被去除后的过程类似O原子的解吸并形成空穴缺陷^[25]。上述即为在电离总剂量效应时石墨烯结构发生变化的过程。

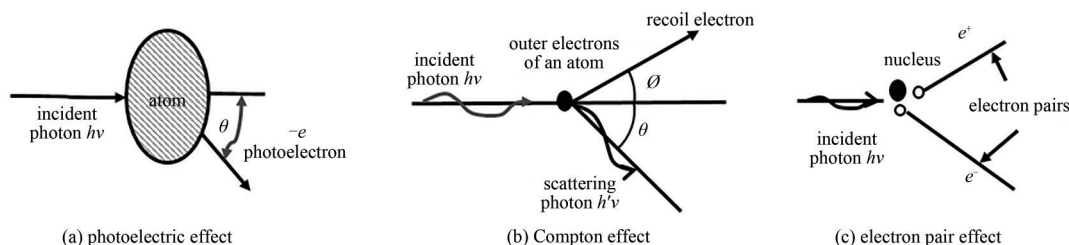


Fig.4 Three kinds of effect of photon interaction with solid matter

图4 高能光子与固体物质相互作用3种效应

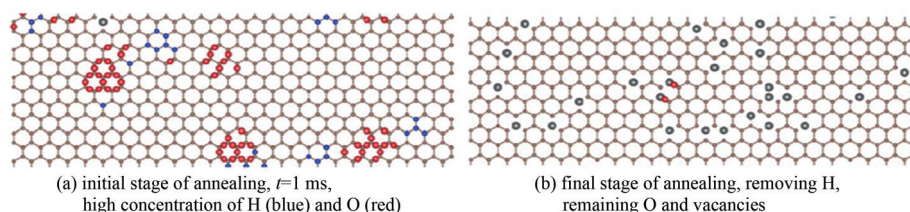


Fig.5 Oxygen coverage reduction through H interaction and vacancy formation

图5 通过H原子的相互作用和空位的形成减少O原子覆盖率

2.2 带电粒子对石墨烯的辐照效应

质子和重离子都属于带电粒子，其中质子为带1个单位正电荷、质量数为1的H⁺^[26]；重离子是指质量数大于4，即元素周期表中氦以后(原子序数大于2的原子失去电子)的离子。以质子和重离子为代表的带电粒子与石墨烯的原子发生弹性或非弹性核碰撞，将能量转移给C原子。当转移的能量大于C原子的位移阈值，即C原子足以离开原始的晶格位置产生一个空隙和间隙原子，晶格空隙的产生称为缺陷^[27-28]。图6~7为粒子在石墨烯中产生的典型缺陷模型：重构型、空位模型^[29]和吸附原子-空位对模型^[28]。重构型SW(Stone-Wales)缺陷由一个碳键旋转90°形

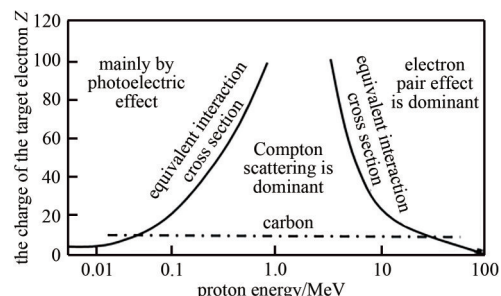


Fig.3 Illustration of the relative importance of the three kinds of photon interaction with the target material (solid lines correspond to equivalent interaction cross sections for proximity effects; dashed lines represent the case of carbon ($Z=6$))

图3 高能光子同靶材料3种相互作用(实线对应于邻近效应的相等作用截面;虚线代表碳的情形($Z=6$))

成, 缺陷形成阈能为 $E_f=5.96$ eV, 为缺陷形成需要的最小能量; 空位模型由于 C 原子的缺失而形成空位, 包括单空位和双空位, 单空位(5-9)的形成是缺失一个 C 原子($E_f=7.94$ eV), 双空位(5-8-5)为缺失相邻的 2 个 C 原子($E_f=7.94$ eV), 两种空位类型都破坏了 C-C, 在空隙区域形成了悬空键。双空位(555-777)也与 2 个晶格 C 原子的缺失有关($E_f=6.80$ eV), 但随着空位的形成, 空位附近的 C 原子发生重排但没有破坏 C-C 键。此外, 还会产生原子-空位对模型($E_f=13.99$ eV), 如图 7 所示。即在间隙位置具有一个 SV 空位和一个原子配对的形式, 这种模型涉及两个过程: 先产生空位, 然后将发生位移的 C 原子作为被吸附原子移动至附近的间隙位置。与其他缺陷模型相比, 这种位错的形成需要更高的能量(>13 eV)^[27]。根据热力学原理, 带电粒子在辐照石墨烯时, 缺陷模型以重构型和空位模型为主。

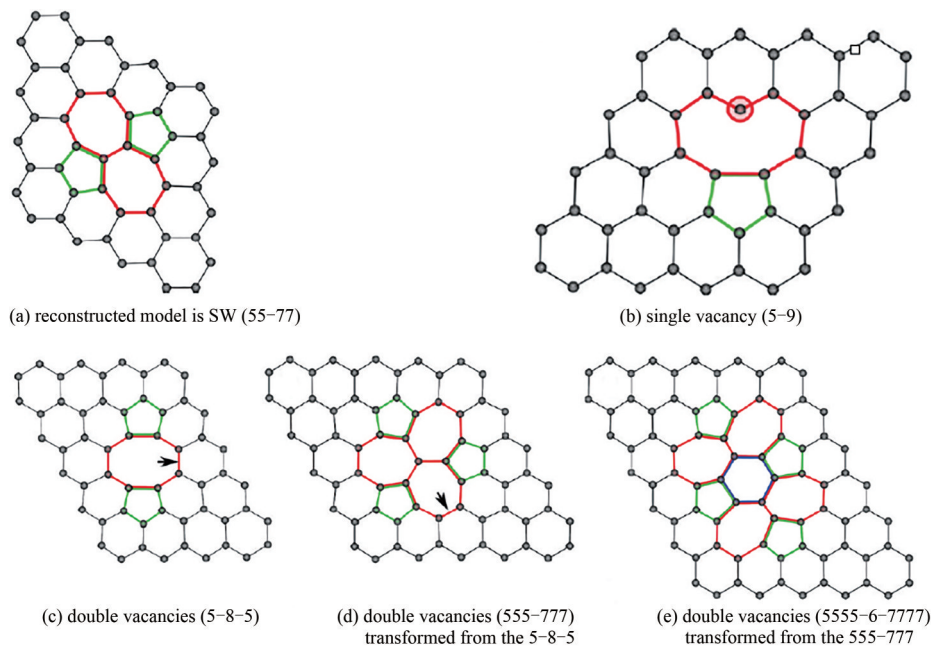


Fig.6 Atomic structure obtained from DFT calculations
图 6 使用 DFT 计算得到的原子结构

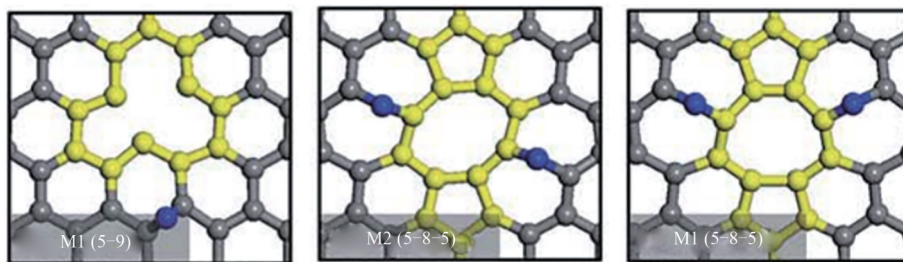


Fig.7 The adatom-vacancy pair models are M1(SV or 5-9), M1(5-8-5), and M2(5-8-5). Normal C atoms are shown as gray spheres, defect region as yellow spheres, and adatoms as blue spheres, respectively
图 7 吸附原子-空位对模型为 M1(SV 或 5-9), M1(5-8-5) 和 M2(5-8-5)。正常的 C 原子显示为灰色球体, 缺陷区域显示为黄色球体, 吸附原子显示为蓝色球体

2012 年 ZHAO S 等采用分子动力学的方法模拟了 Ar^+ 入射与 SiO_2 上石墨烯发生作用的过程^[30], 如图 8 所示。入射离子会穿过石墨烯进入, 因为位移的原子被溅射掉, 空位-间隙对的复合较难发生, 导致带电粒子每次穿过产生的位移都会产生缺陷。从图 8 中看到, 带电粒子辐照有支撑的石墨烯时, 辐照粒子对衬底产生的溅射会进一步破坏石墨烯, 加强了辐照效应。2018 年 ANASTASI A A 等研究了 Ga^+ 分别辐照有 SiO_2 支撑的石墨烯和悬空石墨烯^[31]。当加速电压较小时, 有支撑的石墨烯产生的空位在温度较高时会与被置换的 C 原子重新结合, 而悬空石墨烯中 C 原子的每一次位移都会形成缺陷, 因此有支撑的石墨烯在较低能量时的损伤小于悬空石墨烯。在衬底上的石墨烯因入射粒子引起衬底 O 或 Si 原子溅射, 导致损伤增加, 悬空石墨烯与衬底之间的间接损伤原子较少^[30], 因此当能量较高时, 有支撑石墨烯的损伤大于悬空石墨烯。由于辐照引起的衬底溅射原子和周围环境中的原子会替代石墨烯中的 C 原子, 因此实际形成缺陷的密度比模拟中不考虑衬底因素时大, 且石墨烯表面可能会产生小山丘状的突起^[32]。

质子对石墨烯的影响最早由 Ko G 等在 2010 年开展了研究, 他们发现能量为 5 MeV、剂量为 1.5×10^{15} ion/cm²^[33]

的质子会使少层石墨表面态增加,形成电荷陷阱,降低石墨烯的载流子迁移率。2011年,MATHEW S使用能量为2 MeV的质子束对单层和多层石墨烯进行辐照^[34],在辐照过程中,石墨烯的稳定性随层数的增加而增加。石墨烯与质子相互作用表现出损伤阈值与材料层数成正比,主要是由于电子自由度能量的增加导致原子间力的改变和目标原子的运动,使电子激发, π 电子的激发引起石墨烯平面内碳键断裂^[35],从而产生重构型、空位型和原子-空位对型缺陷^[36]。

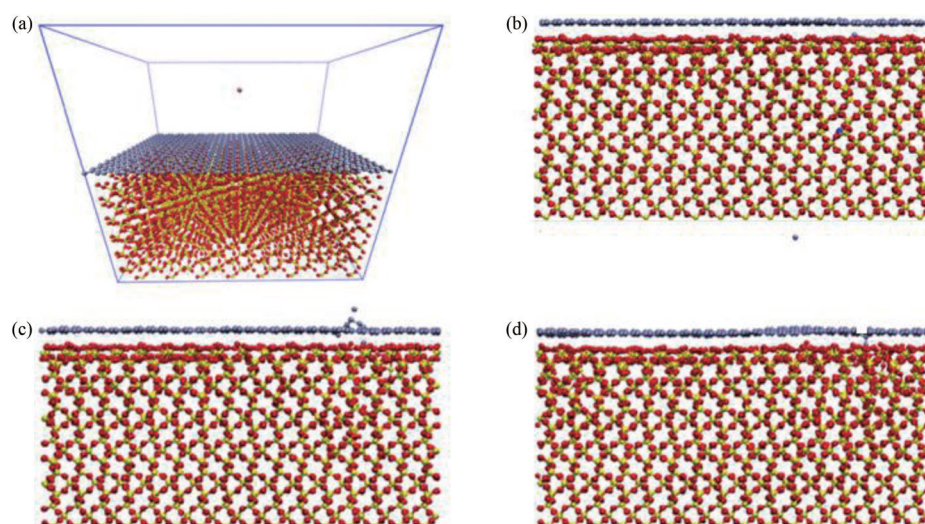


Fig.8 (a) Illustration of the simulation setup for irradiation of graphene supported by the SiO₂ substrate (The iceblue, red and yellow balls represent the C, O and Si atoms, respectively. The incident ion is denoted by a pink sphere above the graphene); (b)~(d) several snapshots of the damage production process when Ar with an energy of 10 keV irradiates the graphene supported on a SiO₂ substrate: (b) The incident Ar penetrates the graphene and several layers of SiO₂; (c) The sputtered atoms from the SiO₂ substrate induced by the incident Ar further generate defects in graphene; (d) The final resulting defect configuration. A pressure wave can be seen in the graphene.

图8 (a)模拟离子辐照 SiO₂ 基底支撑的石墨烯,冰蓝色、红色和黄色的球分别代表 C、O 和 Si 原子。入射离子用石墨烯上方的粉红色球体表示。(b)~(d)是能量为 10 keV 的氩离子辐照在有支撑的石墨烯时,损伤产生的过程:(b)入射的氩原子穿透石墨烯和几层二氧化硅;(c)入射的氩原子诱导 SiO₂ 衬底的原子溅射进一步在石墨烯中产生缺陷;(d)最终产生的缺陷结构,在石墨烯中可以看到一个压力波

2015年,WANG Q等使用聚焦离子束系统产生 Ga⁺^[37],通过控制辐照时间实现不同的辐照剂量。他们测试和对比了不同辐照剂量下的拉曼谱,发现 I_d/I_g 与辐照剂量之间的关系,如图9~10所示。从图中看出,该比值随辐照强度增大先增加后减小,且 G 带的半峰宽度也增大^[27,33],辐照时间最长时,2D 峰完全消失,这表明部分石墨烯已经从 sp² 杂化方式转变为 sp³ 杂化的非晶碳膜,将石墨烯从金属转化为绝缘体^[38-39]。当质子与石墨烯相互作用时,高能质子会向低能石墨烯转移能量^[40],当 C 原子积累足够的能量离开初始的晶格位置,宏观表现为有缺陷产生。辐照后石墨烯中的晶格缺陷作为层间散射的潜在来源^[41-42],且缺陷会形成电荷缺陷中心捕获自由载流子^[25]以及入射粒子也会激发价带电子至导带,产生传导电子和空穴,使石墨烯电阻率减小^[43-44]。通过时间控制辐照剂量,入射粒子辐照可使 C 原子发生溅射,因此也可以使用该方法对石墨烯进行加工修饰^[34]。

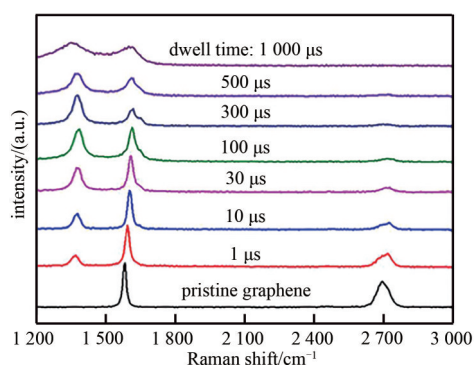


Fig.9 Overlay of Raman spectra following irradiation with increasing dwell time
图9 随着停留时间的增加,拉曼光谱的叠加

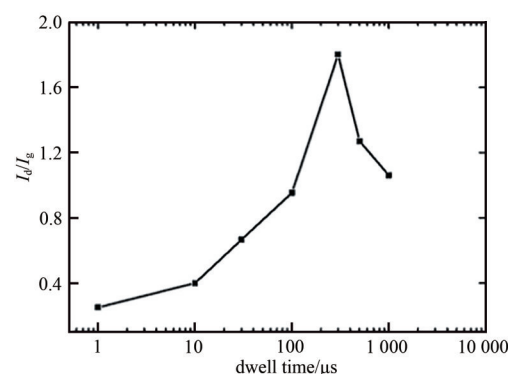


Fig.10 I_d/I_g as a function of dwell time
图10 I_d/I_g 比值与辐照时间的关系

3 石墨烯场效应管的辐照效应研究进展

3.1 石墨烯场效应管的主要工作原理

利用石墨烯的优异电学性能可以构成各类电子器件, 如石墨烯场效应管(Graphene Field Effect Transistor, GFET)、光电探测器^[45]、石墨烯霍尔传感器^[46]、存储器^[25]等。目前的石墨烯器件的辐照效应研究主要集中在 GFET, 本文主要介绍 GFET 的辐照效应。GFET 与硅基场效应管类似, 同样具有栅/源/漏 3 个电极。源/漏电极通过金属与石墨烯直接接触形成, 栅电极位于器件的背部或顶部, 调控 GFET 的沟道区域。如果是背栅极, 可使用高掺杂的 Si 代替金属, 如图 11 所示。当 GFET 工作时, 通过栅电极向石墨烯施加一个垂直电场^[47], 该电场引起石墨烯中费米能级的变化, 实现电压调控。当栅极施加负电压并逐渐增大时, 电场使石墨烯的费米能级下移并深入价带, 空穴的态密度增加, 石墨烯的导电能力增加, 电阻下降; 当栅极施加正电压并逐渐增大时, 电场使得石墨烯的费米能级上移至导带内, 器件中电流为电子电流, 石墨烯内电子浓度增加, 电子的态密度增加^[48], 电阻减小, 如图 12 所示, 因此 GFET 的源漏电流与栅压成双极特性。

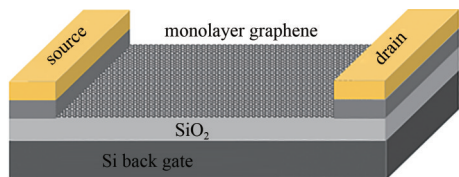


Fig.11 Schematic diagram of a graphene field effect transistor

图 11 石墨烯场效应晶体管示意图

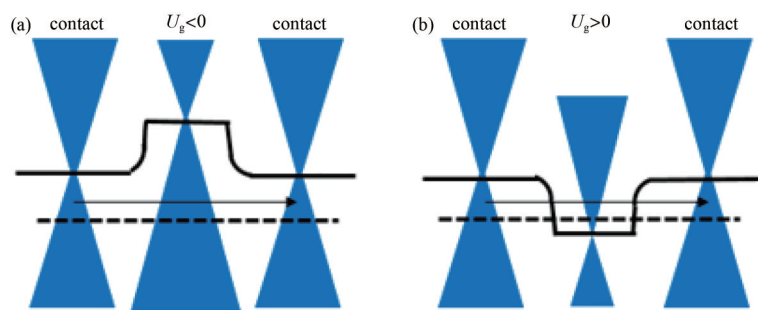


Fig.12 (a) Band diagram of p-branch when $U_g < 0$; (b) the band diagram of n-branch when $U_g > 0$

图 12 (a) 当 $U_g < 0$ 时, p 分支的能带图; (b) 当 $U_g > 0$ 时, n 分支的能带图

3.2 高能光子与石墨烯场效应管的辐照效应

高能光子对 GFET 的辐照效应报道目前主要集中于总剂量效应, GFET 可以通过顶栅或背栅等不同的栅极结构实现控制, 栅位置不同, 器件对辐照的响应也不同。2014 年, FRANCIS S A 等研究了 10 keV (总剂量可达 1 Mrad 和 2 Mrad) 的 X 射线与 SiO₂ 衬底的背栅 GFET 的相互作用^[49]。随着辐照剂量的增大, 漏极电流 I_d 减小, 转移特性曲线 I_d-U_g 向右偏移, 迟滞效应也增强, 如图 13 所示。2019 年, CAZALAS E 等研究了 ⁶⁰Co^[50] 对蓝宝石衬底顶栅 GFET 总剂量效应, 并使用 Al₂O₃ 作为顶栅的氧化层。实验结果表明, 在被 γ 辐照后, 器件狄拉克点向负栅压移动, 在自然退火后向正栅压移动, 如图 14 所示。高能光子在辐照过程中, 背栅石墨烯迁移率出现退化, 由于背栅石墨烯暴露在空中, 对空气中杂质的吸附较强, 掺杂改变了局部电场并调制载流子浓度, 因此 P 型掺杂明显以及迁移率退化^[51]。但顶栅 GFET 表现出迁移率增大, 并在辐照后一个月内自然退火复原, 这可能是由于栅氧层/石墨烯界面的脱氢化, 氢的去除会增大载流子迁移率, 自然退火过程中氢化水平逐渐恢复, 氢的存在增大载流子的散射, 载流子迁移率回到初始水平^[37]。高能光子入射 GFET 后, 能量在衬底和氧化层中沉积, 从而产生电子空穴对^[51], 电子的可移动性更高, 但空穴被石墨烯与 Al₂O₃ 界面的陷阱捕获或停留在 Al₂O₃ 本身的杂质与缺陷位置中^[52-53], 从而导致石墨烯 N 型掺杂^[54], 狄拉克点左移。研究人员通常通过石墨烯拉曼光谱的变化推测微观结构的变化, 2018 年, JAIN S 等^[51]研究了背栅 GFET 在 1.25 MeV 的 ⁶⁰Co γ 辐照下的变化, 总剂量达 1 Mrad 和 2 Mrad。随着辐照剂量的增大, 狄拉克点向正电压移动, 且移动的幅度与辐照剂量成正比。拉曼光谱中 G 带对掺杂非常敏感, 辐照后拉曼光谱 G 带右移, 这是由于石墨烯中电子-声子相互作用改变了声子的频率以及费米能级, 石墨烯形成 P 型掺杂。辐照后的载流子迁移率发生退化^[53], 随着辐照剂量的增大, 迁移率减小, 主要是由于高能光子辐照后在衬底中沉积能量产生的电子空穴对改变了局部电场, 实现对石墨烯中载流子浓度的调制, 电场也会破坏石墨烯中的 sp² 键并改变石墨烯的能带结构, 高能光子与石墨烯相互作用以康普顿效应为主^[55-56], 高能光子从石墨烯中溅射的电子有较高的动能, 形成的二次电子会使得石墨烯中形成间隙原子和其他缺陷^[40], 破坏石墨烯晶格结构, 使石墨烯的无序性增大, 并向非晶化转变^[51,55,57]。

3.3 带电粒子对石墨烯场效应晶体管的辐照效应

带电粒子对石墨烯场效应晶体管的辐照效应主要体现为石墨烯的碳环被打断, 悬浮碳键的数量增加并吸附

空气中的杂质成为电荷陷阱，且悬空的碳键还会与环境的气体及水分子发生氧化反应，使缺陷增加，形成褶皱和气泡，导致载流子迁移率减小^[24,58]，从而改变石墨烯的掺杂以及导电等性能。

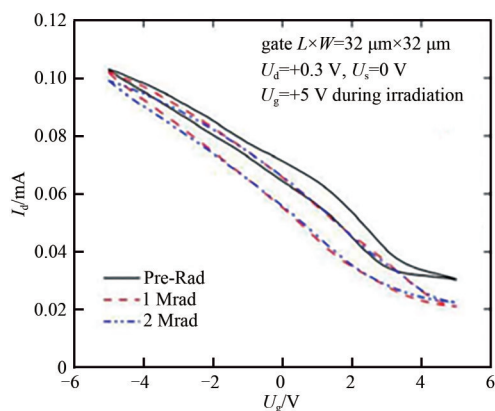


Fig.13 Changes in I_d and U_g between X-ray irradiation back-gate GFET
图13 X-ray辐照背栅石墨烯场效应管前后 I_d 与 U_g 的关系变化

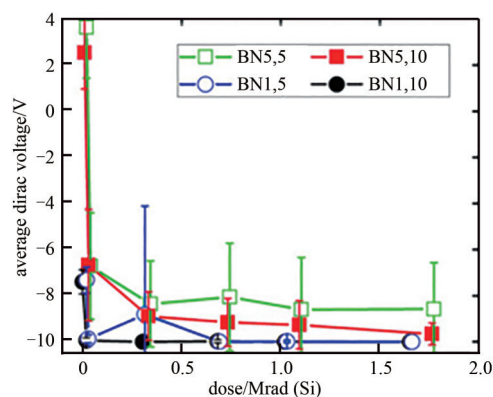


Fig.14 Changes in Dirac voltage during γ irradiation top-gate GFET
图14 γ 辐照顶栅石墨烯场效应管过程中狄拉克电压的变化

2010年，ZHOU Y B^[59]等对GFET用不同剂量率的 Ga^+ 进行了辐照，最高剂量可达 $1.24 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ，辐照时电荷会从入射粒子转移到石墨烯从而诱导空穴掺杂^[60]，使狄拉克点位置向正电压偏移^[40]，且移动与辐照剂量成正比，对比辐照前， μ_e/μ_h (μ_e 为电子的迁移率， μ_h 为空穴的迁移率)基本不变，说明无序石墨烯的散射机制为缺陷散射而非带间杂质散射^[59]。2014年WANG Q等^[61]用 Ga^+ 辐照N型重掺杂 Si/SiO_2 ，辐照时间为1 μs 和10 μs ，研究了GFET迟滞效应与辐照剂量之间的关系。由于石墨烯沟道捕获和释放电子，使迟滞效应发生变化，在实验中看到GFET的迟滞效应随着辐照剂量的增大先增强后减弱^[61]。在辐照剂量较小时，代表石墨烯 sp^2 杂化的2D峰依然存在，此时石墨烯中缺陷的引入使石墨烯中电子-声子相互作用，改变了声子的频率，D峰增强，而石墨烯被缺陷分割为一个一个的条带状，此时的石墨烯状态为纳米晶石墨烯结构。随着辐照剂量增大，缺陷增多，纳米晶数量增加，隧穿路径变多，石墨烯的电导增加，隧穿电子容易被捕获，迟滞增强，如图15(b)所示。当辐照剂量增大到 $1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ，大部分缺陷开始聚结，导致纳米晶之间的隧穿距离变大，电子隧穿势垒增大，电子俘获的概率降低，被俘获的电子数量急剧减少，导致迟滞退化，如图15(c)所示^[61]，缺陷聚结还会导致流经石墨烯的电子散射增强，使电导率减小^[62]。

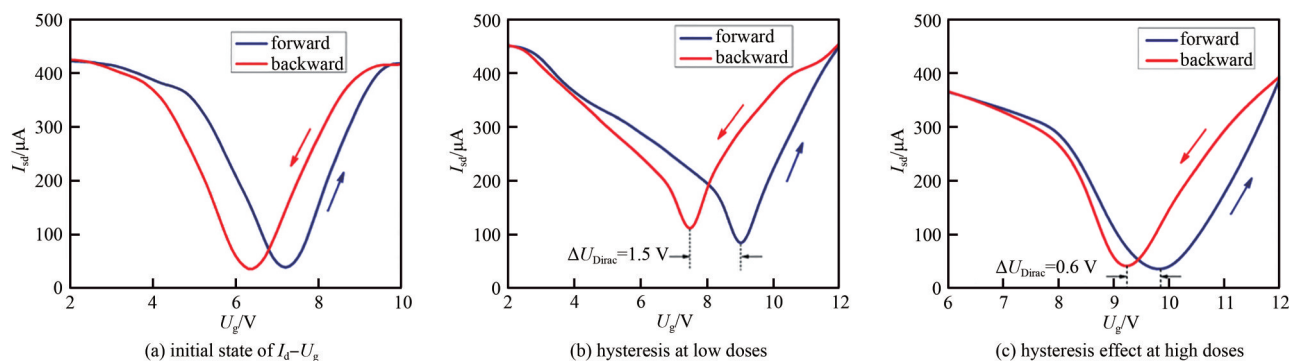


Fig.15 Transfer characteristic curves
图15 转移特性曲线

4 总结与展望

随着石墨烯材料与器件技术成熟度越来越高，应用场景越来越广泛，国内外对其辐照效应研究的重视程度日益提高。因此，本文主要综述了国内外在石墨烯及石墨烯场效应管受高能光子和带电粒子两种典型辐照因素作用的研究进展，归纳了不同辐照下石墨烯材料、器件的微观-宏观性质变化。总体而言，石墨烯材料的辐照效应主要表现为：带电粒子可以使石墨烯的晶格C原子发生位移，形成不同类型的缺陷并随着辐照剂量的增大缺陷聚结，缺陷对空气中杂质的吸附使石墨烯形成重P型掺杂，表面可能会产生小山丘状的突起；高能光子对石墨烯的辐照以康普顿效应为主，其溅射产生的电子具有较高的动能，使石墨烯中形成间隙原子和其他缺陷，同时

高能光子还会使空气中的水分子发生分解,形成的H原子与O原子吸附在石墨烯表面,辐照时的温度可以使H原子和O原子发生解吸附,从而形成空穴缺陷,降低石墨烯的迁移率以及导电性。石墨烯场效应管由于电极结构以及衬底等工艺因素的影响,其辐照效应与材料层次的差异主要为:高能光子入射石墨烯场效应管后,能量在衬底中沉积产生电子空穴对,电子空穴对会改变石墨烯局部电场,使部分区域无序化且石墨烯由晶体向非晶化转变,顶栅器件氧化层对空穴的束缚使石墨烯N型掺杂,狄拉克点向负栅压移动,但背栅氧化层在石墨烯下方,石墨烯对空气杂质的吸附与解吸使其形成P型掺杂,狄拉克点向正压移动。带电粒子对石墨烯场效应管辐照会引起栅氧层原子溅射,使得有支撑石墨烯的损伤比不考虑衬底因素时大,氧化层表面形成的电荷陷阱增强对杂质的吸附和解吸带来迟滞效应的增强,同时石墨烯晶格结构的变化会改变载流子迁移率、器件的灵敏度等。

尽管石墨烯及场效应管的辐照效应研究得到了与日俱增的重视,但与硅等半导体材料及其器件相比,相关工作仍非常欠缺,表现为:a)不同种类的辐照效应研究不够完善,目前以带电粒子的位移损伤效应、电离损伤中以高能光子的总剂量效应为主,但对电离辐照中的单粒子效应、剂量率效应和非电离辐照中的中子位移损伤效应等的作用机理研究仍鲜有开展(如中子对石墨烯器件的辐照影响,目前仅有石墨烯霍尔传感器的辐照效应研究^[63-66]);b)石墨烯器件的辐照效应研究大多仍局限于场效应管,且集中于对电学性能的简单表征(如狄拉克点的位移、载流子迁移率的变化、迟滞效应的改变等),关于性能退化的详细研究以及针对不同效应而设计加固等相对较少;c)石墨烯器件在工艺制备中引入的辐照损伤差异以及器件在不同偏置条件下的辐照效应研究也非常匮乏。因此,未来有必要针对上述存在的不足进行深入研究,丰富典型石墨烯器件在不同辐照下损伤机理的研究,结合器件工艺与环境因素深化辐照对不同类型石墨烯电子器件影响及抗辐照加固方法的认识,切实推动石墨烯及其器件实质性地用于空间、核能动力等辐照场景。

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] LEMME M C, ECHTERMEYER T J, BAUS M, et al. A graphene field-effect device[J]. IEEE Electron Device Letters, 2007, 28(4): 282-284.
- [3] KOGA R, PINKERTON S D, MOSS S C, et al. Observation of single event upsets in analog microcircuits[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 1993, 40(6): 1838-1844.
- [4] ISLAM M R, HAQUE M A, FAHIM-AL-FATTAH M, et al. Dynamic performance of graphene field effect transistor with contact resistance[C]// 2016 5th International Conference on Informatics, Electronics and Vision (ICIEV). Dhaka, Bangladesh: IEEE, 2016: 21-25.
- [5] GEIM A K, GRIGORIEVA I V. Van der Waals heterostructures[J]. Nature, 2013, 499(7459): 419-425.
- [6] NETO A H C, GUINEA F, PERES N M R, et al. The electronic properties of graphene[J]. Reviews of Modern Physics, 2009, 81(1): 109.
- [7] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007(6): 183-191.
- [8] 李绍娟, 甘胜, 沐浩然, 等. 石墨烯光电子器件的应用研究进展[J]. 新型炭材料, 2014, 29(5): 329-356. (LI Shaojuan, GAN Sheng, MU Haoran, et al. Research progress in graphene use in photonic and optoelectronic devices[J]. New Carbon Materials, 2014, 29(5): 329-356.)
- [9] SUN J, SCHMIDT M E, MURUGANATHAN M, et al. Large-scale nanoelectromechanical switches based on directly deposited nanocrystalline graphene on insulating substrates[J]. Nanoscale, 2016, 8(12): 6659-6665.
- [10] 聂小如. 基于石墨烯材料的光开关和路由器件的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019. (NIE Xiaoru. The researches of graphene based optical switches and routing devices[D]. Hefei, China: Hefei University of Technology, 2019.)
- [11] 苏娟, 成彬彬, 邓贤进. 基于石墨烯的太赫兹光电功能器件研究进展[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2015, 13(3): 511-519. (SU Juan, CHENG Binbin, DENG Xianjin. Recent progress on graphene-based terahertz optoelectronics[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2015, 13(3): 511-519.)
- [12] 卢琪, 吕宏鸣, 伍晓明, 等. 石墨烯射频器件研究进展[J]. 物理学报, 2017, 66(16): 223-235. (LU Qi, LYU Hongming, WU Xiaoming, et al. Research progress of graphene radio frequency device[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(16): 223-235.)
- [13] 吴培培, 付永启, 杨俊. 基于表面等离子激元的石墨烯光电探测器研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(7): 25-37. (WU Peipei, FU Yongqi, YANG Jun. Graphene photodetectors based on surface plasmons[J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2021, 58(7): 25-37.)
- [14] 冯伟, 张戎, 曹俊诚. 基于石墨烯的太赫兹器件研究进展[J]. 物理学报, 2015, 64(22): 22950-1-9. (FENG Wei, ZHANG Rong, CAO Juncheng. Progress of terahertz devices based on graphene[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(22): 22950-1-9.)

- [15] CLAEYS C, SIMOEN E. Radiation effects of advanced semiconductor materials and devices[M]. [S.l.]:Springer, 2008.
- [16] 答元. MOS器件电离损伤的蒙特卡罗模拟研究[D]. 西安:西安工业大学, 2011. (DA Yuan. Study of Monte Carlo simulation of the ionization damage of MOS device[D]. Xi'an, China:Xi'an Technological University, 2011.)
- [17] VAN-LINT V A J, FLANAGAN T M, LEADON R E, et al. Mechanisms of radiation effects in electronic materials. Volume 1[J]. New York:Wiley-Interscience, 1980.
- [18] 刘恩科. 半导体物理学[M]. 北京:国防工业出版社, 1994:43. (LIU Enke. Semiconductor physics[M]. Beijing:National Defense Industry Press, 1994:43.)
- [19] 陈世彬, 张义门, 陈雨生, 等. 质子和1 MeV中子在硅中能量沉积的模拟计算[J]. 高能物理与核物理, 2001, 25(4):365–370. (CHEN Shibin, ZHANG Yimen, CHEN Yusheng, et al. Simulation of energy deposition of protons and 1 MeV neutrons in silicon[J]. High Energy Physics and Nuclear Physics, 2001, 25(4):365–370.)
- [20] ZHANG E X, NEWAZ A K M, WANG B, et al. Low-energy X-ray and ozone-exposure induced defect formation in graphene materials and devices[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2011, 58(6):2961–2967.
- [21] PUZYREV Y S, WANG B, ZHANG E X, et al. Surface reactions and defect formation in irradiated graphene devices[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2012, 59(6):3039–3044.
- [22] ECKMANN A, FELTEN A, MISHCHENKO A, et al. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy[J]. Nano Letters, 2012, 12(8):3925–3930.
- [23] WU J Q, ZHANG Y, WANG B, et al. Effects of X-ray irradiation on the structure and field electron emission properties of vertically aligned few-layer graphene[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2013(304):49–56.
- [24] XI K, BI J S, HU Y, et al. Impact of γ -ray irradiation on graphene nano-disc non-volatile memory[J]. Applied Physics Letters, 2018, 113(16):164103.
- [25] ELIAS D C, NAIR R R, MOHIUDDIN T M G, et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphene[J]. Science, 2009, 323(5914):610–613.
- [26] 周悦, 胡志远, 毕大炜, 等. 硅基光电子器件的辐射效应研究进展[J]. 物理学报, 2019, 68(20):204206. (ZHOU Yue, HU Zhiyuan, BI Dawei, et al. Progress of radiation effects of silicon photonics devices[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(20):204206.)
- [27] YANG G, KIM B J, KIM K, et al. Energy and dose dependence of proton-irradiation damage in graphene[J]. RSC Advances, 2015, 5(40):31861–31865.
- [28] MEYER J C, KISIELOWSKI C, ERNI R, et al. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes[J]. Nano Letters, 2008, 8(11):582–586.
- [29] BANHART F, KOTAKOSKI J, KRASHENINNIKOV A V. Structural defects in graphene[J]. ACS Nano, 2011, 5(1):26–41.
- [30] ZHAO S, XUE J, WANG Y, et al. Effect of SiO₂ substrate on the irradiation-assisted manipulation of supported graphene: a molecular dynamics study[J]. Nanotechnology, 2012, 23(28):285703.
- [31] ANASTASI A A, VALSESIA A, COLPO P, et al. Raman spectroscopy of gallium ion irradiated graphene[J]. Diamond and Related Materials, 2018(89):163–173.
- [32] KRASHENINNIKOV A V, NORDLUND K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(7):071301.
- [33] KO G, KIM H Y, REN F, et al. Electrical characterization of 5 MeV proton-irradiated few layer graphene[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2010, 13(4):K32.
- [34] MATHEW S, CHAN T K, ZHAN D, et al. The effect of layer number and substrate on the stability of graphene under MeV proton beam irradiation[J]. Carbon, 2011, 49(5):1720–1726.
- [35] 张宁, 张鑫, 杨爱香, 等. 质子束辐照单层石墨烯的损伤效应[J]. 物理学报, 2016, 65(24):246102. (ZHANG Ning, ZHANG Xin, YANG Aixiang, et al. Damage effects of proton beam irradiation on single layer graphene[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(2):026103.)
- [36] SHI T, PENG Q, BAI Z, et al. Proton irradiation of graphene: insights from atomistic modeling[J]. Nanoscale, 2019, 11(43):20754–20765.
- [37] WANG Q, SHAO Y, GE D, et al. Surface modification of multilayer graphene using Ga ion irradiation[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(16):165303.
- [38] BARDARSON J H, TWORZYDŁO J, BROUWER P W, et al. One-parameter scaling at the Dirac point in graphene[C]// 2008 APS March Meeting. New Orleans, Louisiana:[s.n.], 2008.
- [39] SUZUURA H, ANDO T. Crossover from symplectic to orthogonal class in a two-dimensional honeycomb lattice[J]. Physical

- Review Letters, 2002,89(26):266603.
- [40] LEE S,SEO J,HONG J,et al. Proton irradiation energy dependence of defect formation in graphene[J]. Applied Surface Science, 2015(344):52–56.
- [41] STAUBER T,PERES N M R,GUINEA F. Electronic transport in graphene:a semiclassical approach including midgap states[J]. Physical Review B, 2007,76(20):205423.
- [42] HENTSCHEL M,GUINEA F. Orthogonality catastrophe and Kondo effect in graphene[J]. Physical Review B, 2007,76(11): 115407.
- [43] LEE C,KIM J,KIM S J,et al. Strong hole-doping and robust resistance-decrease in proton-irradiated graphene[J]. Scientific Reports, 2016,6(1):21311.
- [44] SANYAL B. Conductivity engineering of graphene by defect formation[C]// 2009 APS March Meeting. Pittsburgh,Pennsylvania: [s.n.], 2009:26.
- [45] MUELLER T,XIA F,AVOURIS P. Graphene photodetectors for high-speed optical communications[J]. Nature Photonics, 2010,4(5):297–301.
- [46] 黄乐,张志勇,彭练矛. 高性能石墨烯霍尔传感器[J]. 物理学报, 2017,66(21):218501. (HUANG Le,ZHANG Zhiyong,PENG Lianmao. High performance graphene Hall sensors[J]. Acta Physica Sinica, 2017,66(21):218501.)
- [47] 刘承鹏. 新型石墨烯场效应晶体管的研究[D]. 成都:电子科技大学, 2020. (LIU Chengpeng. Research on new graphene field effect transistors[D]. Chengdu,China:University of Electronic Science and Technology of China, 2020.)
- [48] HAN S J,CHEN Z,BOL A A,et al. Channel-length-dependent transport behaviors of graphene field-effect transistors[J]. IEEE Electron Device Letters, 2011,32(6):812–814.
- [49] FRANCIS S A,PETROSKY J C,MCCLORY J W,et al. Effects of proton and X-ray irradiation on graphene field-effect transistors with thin gate dielectrics[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2014,61(6):3010–3017.
- [50] CAZALAS E,HOGSED M R,VANGALA S,et al. Gamma-ray radiation effects in graphene-based transistors with h-BN nanometer film substrates[J]. Applied Physics Letters, 2019,115(22):223504.
- [51] JAIN S,GUPTA A,SHINDE V,et al. Application of mono layered graphene field effect transistors for Gamma radiation detection [C]// 2018 IEEE 13th Nanotechnology Materials and Devices Conference(NMDC). Portland,Oregon,USA:IEEE, 2018:1–4.
- [52] OLDHAM T R,MCLEAN F B. Total ionizing dose effects in MOS oxides and devices[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2003,50(3):483–499.
- [53] SALZMANN B,BERNARD C,HEMMI A,et al. Remote doping of graphene on SiO₂ with 5 keV X-rays in air[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A:Vacuum,Surfaces,and Films, 2018,36(2):020603.
- [54] KAMEDULSKI P,TRUSZKOWSKI S,LUKASZEWICZ J P. Highly effective methods of obtaining N-doped graphene by Gamma irradiation[J]. Materials, 2020,13(21):4975.
- [55] JAIN S,GAJARUSHI A S,GUPTA A,et al. A passive gamma radiation dosimeter using graphene field effect transistor[J]. IEEE Sensors Journal, 2019,20(6):2938–2944.
- [56] HAN M X,JI Z Y,SHANG L W,et al. γ radiation caused graphene defects and increased carrier density[J]. Chinese Physics B, 2011,20(8):086102.
- [57] FAN L,BI J,XI K,et al. Impact of γ -ray irradiation on graphene-based hall sensors[J]. IEEE Sensors Journal, 2021,21(14): 16100–16106.
- [58] ZENG J,LIU J,ZHANG S,et al. Graphene electrical properties modulated by swift heavy ion irradiation[J]. Carbon, 2019(154): 244–253.
- [59] ZHOU Y B,LIAO Z M,WANG Y F,et al. Ion irradiation induced structural and electrical transition in graphene[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010,133(23):234703.
- [60] WANG L,FAN X,LI W,et al. Space irradiation-induced damage to graphene films[J]. Nanoscale, 2017,9(35):13079–13088.
- [61] WANG Q,LIU S,REN N. Manipulation of transport hysteresis on graphene field effect transistors with Ga ion irradiation[J]. Applied Physics Letters, 2014,105(13):133506.
- [62] HAJATI Y,BLOM T,JAFRI S H M,et al. Improved gas sensing activity in structurally defected bilayer graphene[J]. Nanotechnology, 2012,23(50):505501.
- [63] EAPEN J,KRISHNA R,BURCHELL T D,et al. Early damage mechanisms in nuclear grade graphite under irradiation[J]. Materials Research Letters, 2014,2(1):43–50.
- [64] OUSEPH P J. Observation of prismatic dislocation loops in graphite by scanning tunneling microscope[J]. Physica Status Solidi (A), 1998,169(1):25–32.