

基于硅烯和磷烯的新型纳米电子器件

陈佳熠, 陈启超, 李政雄, 陶 立

(东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

摘 要: 二维层片状材料兼具高机械韧性、可调控带隙与光学透明度, 以及高的表面体积比等优越性能, 为新型柔性纳米电子器件和传感器的研究提供了广阔的平台。介绍了两种新兴的单质二维材料, 硅烯和磷烯及其器件的电学性能和稳定性。硅烯的器件实验研究因空气敏感性问题一直停滞不前, 而最近的三明治夹层转移与移植法实现了硅烯晶体管的首次亮相。相关实验观测证实了理论预测的狄拉克能带结构, 即双极电输运机制。室温静电学表征观测到约 $100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的载流子迁移率以及 10 倍的栅极调制, 揭示出单原子层硅通道比石墨烯具有更高的栅极调控能力。VA 族的磷烯结合石墨烯和过渡金属硫化物两者优点于一身, 拥有较高的载流子迁移率和可调控的适中直接带隙, 是目前较理想的二维半导体材料, 即使在塑料基底上仍可达到 $310 \sim 1500 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的高载流子迁移率以及 $10^3 \sim 10^5$ 的栅极调制。这些研究进展为新型纳米器件的发展提供了广阔前景。

关键词: 二维材料; 纳米技术; 柔性电子器件; 硅烯; 磷烯; 石墨烯

中图分类号: O627 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)06-0448-05

Intriguing Prospects of Silicene and Phosphorene for Innovative 2D Nanoelectronics

CHEN Jiayi, CHEN Qichao, LI Zhengxiong, TAO Li

(School of Material Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: Two-dimensional (2D) atomic sheets yield collective properties of mechanical flexibility, electrical control, optical transparency and high surface to volume ratio, which hold promise for the research of advanced flexible nanoelectronics and sensors. This work explores two newly emerging 2D materials, silicene and phosphorene (the Si and P equivalent to graphene) in terms of their air-stability and device properties. Long-lasting air-stability and portability issues of silicene were addressed through recent effort, allowing silicene transistor to make its debut, corroborating theoretically predicted ambipolar transport indicating Dirac band structure. The carrier mobility of about $100 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ and 10 times of grid modulation at room temperature were observed by electrostatic characterization on prototype silicene transistors indicating that the single-atom silicon channel has higher gate regulation capacity than graphene. Phosphorene, phosphorus analog to graphene, is a promising semiconductor for 2D nanoelectronics due to its high carrier mobility and adjustable direct band gap, which can reach high carrier mobility of $310 \sim 1500 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ and $10^3 \sim 10^5$ grid modulation even on flexible polyimide substrate. This recent progress on silicene and phosphorene represent a renewed opportunity for future nanoscale and flexible devices.

Key words: 2D materials; nanotechnology; flexible electronics; silicene; phosphorene; graphene

1 前 言

二维材料是目前纳米科技研究的前沿热点, 体现了

表面体积比、光学透明度、机械韧性和场效应栅控等综合性能所能达到的物理极致^[1]。因此, 它们是新型纳米电子器件及高灵敏度传感器(如柔性晶体管、电介质和连接件)的理想候选材料。图 1 为二维材料及其他常用于柔性电子器件的薄膜材料(如有机半导体、金属氧化物和多晶硅等)的电学性能, 以及材料的最大弹性应变极限比较。显而易见的是, 以石墨烯、过渡族金属硫化物和黑磷烯为代表的二维材料具有比传统柔性电子材料更高的载流子迁移率、机械韧性和透光性。综合这些物理特性于一身的二维材料在柔性、透明、可穿戴电子器件方面

收稿日期: 2018-01-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51602051); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2242017R30008)

第一作者: 陈佳熠, 男, 1994 年生, 博士研究生

通讯作者: 陶 立, 男, 1982 年生, 教授, 博士生导师, Email: tao@seu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.06.06

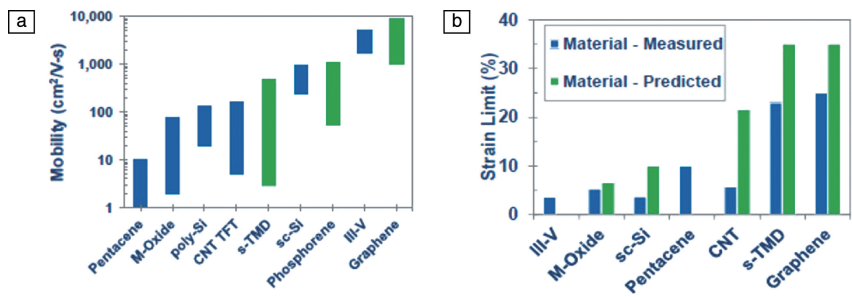


图 1 柔性电子器件常用材料：(a)载流子迁移率范围，(b)最大弹性应变极限(根据参考文献[1]重绘)

Fig. 1 Candidate materials for flexible electronics: (a) mobility range comparison, (b) the maximum elastic strain limits (adapted from reference [1])

具备独特的综合优势。

本文撷取单质二维材料的两个新兴代表硅烯和磷烯，介绍其最新的研究进展和潜在器件应用。首先介绍石墨烯的同族胞弟硅烯的电学性能以及实验获得硅烯场效应晶体管的突破进展，单层硅烯器件表现出与相同单层石墨烯器件相似的电输运特性，但具有更高的栅极调制和电学性能多样性(如拓扑绝缘器件)^[2, 3]。更可观的是，作为当今主流半导体材料单晶硅的同素异形兄弟硅烯，具有其它二维材料难以企及的天然优势，易与现有主流半导体研发生产技术无缝兼容。作为第 V 主族单质二维材料代表的磷烯，结合了石墨烯和过渡族金属硫化物二者的优点。以黑磷为例，目前在聚酰亚胺塑料基底上的最高载流子迁移率大于 1000 cm²/(V·s)，并且保留了可调控的直接带隙^[4, 5]。最后将回顾和展望高性能柔性可穿戴磷烯器件的研究进展，既具有重要的科学研究意义，又蕴涵广阔的应用前景。

2 硅烯及其场效应晶体管

硅烯拥有与平面蜂窝状石墨烯类似的六边形晶格(图 2a)，不同之处是其中 3 个硅原子与其余 3 个分处在具有垂直位移的两个水平面上，故称为翘曲单原子层二维材料。硅烯的这一特殊结构早在 20 多年前(先于石墨烯)已经被预测^[6]，且在外部场和表面相互作用下可呈现纯平面石墨烯不具备的特殊物理特性，包括量子自旋霍尔效应^[7]、巨磁电阻^[8]和应变相关热传导^[9]等。实验研究方面，不同于其他二维材料可以通过体块晶体的逐层剥离获得，硅烯必需在控制条件下人工合成。在诸多合成方法中，本文着眼于银(111)^[10-12]外延生长的衍生方法，即采用云母衬底上银(111)薄膜外延生长硅烯并原位覆盖氧化铝薄膜^[13]。根据硅原子是否依次位于银原子之间或之上，硅烯原子结构域可形成诸如(4×4)、($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)和($2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}$)等超点阵(见图 2b~2d)。

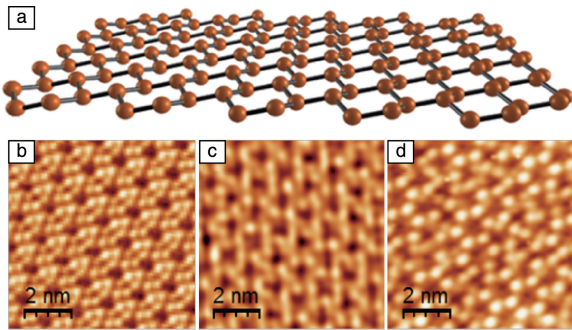


图 2 硅烯：(a)点阵，(b)4×4，(c) $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ ，(d) $2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}$ 的扫描隧道显微镜照片(从文献[2]图片重绘)

Fig. 2 Silicene: (a) a sketch of lattice, scanning tunneling microscope images of (b) 4×4, (c) $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$, (d) $2\sqrt{3}\times2\sqrt{3}$ silicene (courtesy reprints from [2])

外延生长一般得到以上超点阵共存的多相硅烯，各相数量取决于沉积温度^[14]。通过计算预测，一些特定相的硅烯具有类似石墨烯的电子结构，即能带结构存在狄拉克尖^[12]；而翘曲结构赋予硅烯可调谐的带隙，比如通过基底界面和外界电磁场，有望实现新颖的二维纳米电子器件。尽管硅烯具备上述引人注目的巨大潜力，但空气敏感性使得器件的实验研究举步维艰。直到 2015 年一种集成了合成-转移-器件成型为一体的新型工艺技术才首次实现了硅烯场效应晶体管的实验观测，并证实了其双极性输运，即能带结构存在狄拉克尖的物理事实^[15]。下面简要回顾一下困扰硅烯器件研究的技术瓶颈和最新的解决方案。

2.1 硅烯的空气敏感性及其三明治封装法解决方案

即使在有氧化铝薄膜覆盖的情况下，暴露于空气中的硅烯通常是不稳定的^[13]，一旦离开作为外延生长基底的银，硅烯迅速失稳蜕变。这使得石墨烯或其他二维材料广泛使用的蚀刻转移和器件制造工艺对硅烯均不适用。为了解决这一技术瓶颈，一项名为硅烯的原位电极三明治封装技术(SEDNE)应运而生，如图 3 所示。该技术在

三明治封装条件下集成了合成-转移-器件成型于一体，关键思路是将硅烯封闭封装在氧化铝与银(111)基底之间形成三明治结构，既在转移过程中稳定硅烯，又能使保留的银在器件制备过程中转换功能作为接触电极。例如，在

室温下约 3000 Pa 的真空箱中储存两个月后，封装的硅烯拉曼指纹仍保持完整(图 4a)。硅烯可以稳定持续到器件制造期间仍能保留与新制得的硅烯相同的拉曼特性，直到器件成型的最后一步祛除通道上面的银薄膜(图 4b)。

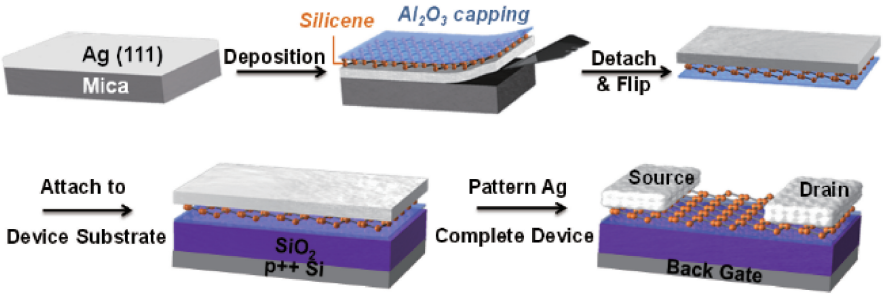


图 3 硅烯的原位电极三明治封装 (SEDNE) 技术流程图^[2]

Fig. 3 Schematic of silicene encapsulation delamination with native electrode (SEDNE) sandwich transfer process^[2]

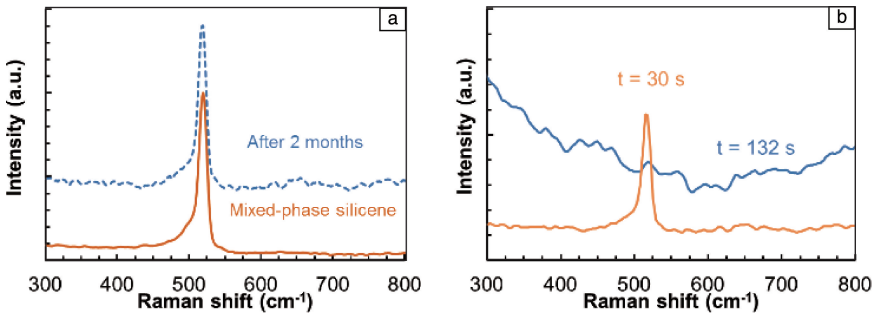


图 4 硅烯拉曼特性: (a)封装前后, (b)离开银界面前后(从文献[2]中重绘)

Fig. 4 Raman spectra of mixed-phase silicene: (a) before and after 2 month under 3000 Pa vacuum at room temperature, (b) in Ag-supported ($t = 30$ s) and Ag-removed ($t = 132$ s) cases(courtesy reprints from [2])

这些实验观察符合密度泛函理论计算结果，即银-硅间 p-d 轨道杂化可稳定银(111)上生长的硅烯^[14]。SEDNE 工艺可以实现背栅硅烯晶体管器件的制备(图 3)，通过在硅烯通道两端的原位银薄膜接触垫可进行实际器件的测量从而提供实验证据来印证对硅烯的能带或电子结构的理论计算或模拟。此技术的问世，填补了自 1994 年硅烯概念萌芽以来未有实验展示出硅烯晶体管器件的空白。

2.2 硅烯场效应晶体管电学表征

通过 SEDNE 技术制备而成的硅烯场效应晶体管(图 5a)在常温常压下的直流电学表征中展示了如下电输运特性。图 5b 显示包含大量($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)超点阵的混合相硅烯通道具有 V 形的汲电流(I_d)与栅电压(V_g)双极性曲线，直接印证了狄拉克费米子的存在，即类似石墨烯能带结构的半金属半导体电输运特性。在此实验之前，关于双极性特征可用预测的硅烯的能带结构来论证，硅烯在移除银基底之后能带结构中是否存在狄拉克锥一直有所争

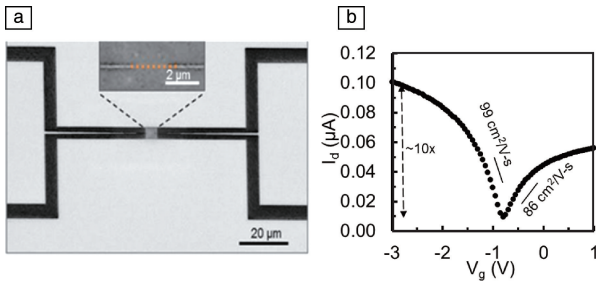


图 5 硅烯晶体管: (a) SEM 照片(插图中虚线表示硅烯通道), (b)传输特性曲线(从文献[2]中重绘)

Fig. 5 Silicene transistor: (a) SEM image(the dash line in inset represents the silicene channel), (b) transfer characteristic curve (courtesy reprints from [2])

议，而图示实验结果直接证明了($\sqrt{13} \times \sqrt{13}$)或($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)硅烯具备狄拉克结构的计算预测^[15]。

因具备类似石墨烯场效应晶体管器件电学特性，故可用公认的石墨烯器件模型(式(1))分析图 5b 中实验数

据所包含的器件物理信息。

$$R = R_{\text{contact}} + \frac{N_{\text{sq}}}{C} = R_{\text{contact}} + \frac{N_{\text{sq}}}{e\mu\sqrt{n_0^2 + n_G^2}} \quad (1)$$

其中, R_{contact} 是接触电阻, R_{channel} 是通道电阻, N_{sq} 等于沟道长度除以宽度的比率, C 是栅极介电电容, μ 是场效应迁移率, n_0 是残余载流子浓度, n_G 是由下述式(2)定义的 V_G 和 V_{Dirac} 之间的差异产生的载流子浓度(其中硅烯中的 v_F 费米速度约为 1.3×10^8 m/s)

$$V_G - V_{\text{Dirac}} = \frac{e}{C} n_G + \frac{\hbar v_F \sqrt{\pi n_G}}{e} \quad (2)$$

将式(1)和(2)应用到图 5b 所测量的数据中, 可计算硅烯器件中的空穴和电子迁移率分别为 99 和 $86 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 对应的残余载流子密度 $n_0 = 8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。开关比率(最大电流与狄拉克点处最低电流比值)超过一个数量级达 11, 表明该单层硅烯器件有比类似配置的化学气相沉积单层石墨烯器件更大范围的栅极调制。

考虑到带隙 Δ 对载流子密度 n_0 的影响(式(3)), 在去除银基底对硅烯的狄拉克色散微扰的极限下, 产生 n_0 为 $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 的 Δ 对应的能量约为 $0.21 \text{ eV}^{[2]}$ 。这个带隙近似值与界面对硅烯能带影响的理论计算研究结论是一致的^[16, 17]。

$$n_0 = \frac{16\pi}{(hv_F)^2} \int_{\Delta/2}^{\infty} \frac{E}{1 + e^{\frac{E}{kT}}} dE \quad (3)$$

2.3 展望

理论预测具有自由表面的硅烯的载流子本征迁移率可达 $1200 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[18], 实验研究中存在一些非理想条件的限制因素, 例如介电层表面的缺陷、硅烯相边界散射和离面电子-声子耦合效应等都对硅烯器件的实际性能存在负面影响, 故需要通过进一步的实验研究来揭示在各类常见介电质层上可实现的迁移率范围。硅烯器件研究的另一个难点是如何解决空气中的蜕变问题, 如图 4b 所示, 硅烯在完全去除银之后暴露于空气中的 2 min 内, 硅烯的双极电特性将消失。这种失稳或蜕变可能是自发结构重构的结果^[19, 20], 因此需要进一步研究认识其机理过程以及制定相应的应对策略。如何防止硅烯暴露于空气后迅速蜕变是将硅烯应用于未来纳米电子设备所必须攻克的难题。

3 磷烯及柔性电子器件

以黑磷为代表的二维磷烯材料的微观结构如图 6a 所示, 磷原子之间以椅型和锯齿型相互结合形成折叠蜂窝状。图 6b 的拉曼特性图谱提供了快速鉴别黑磷的实验方法, 二维黑磷的电子器件于 2014 年首次问世, 分别来自我国复旦大学张远波组^[21]和美国 Purdue 叶培德组^[22]。

黑磷烯器件表现出低于石墨烯, 但十倍甚至百倍高于过渡族金属二硫化物的载流子迁移率, 并且具有奇特的各向异性。近两三年, 磷烯的研究倍受瞩目, 因其兼具石墨烯零带隙材料的高迁移率和过渡族金属二硫化物高范围栅控能力, 同时又避免了二者的不足之处^[1]。

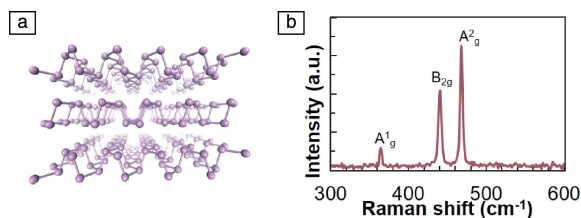


图6 黑磷: (a) 折叠二维单质材料^[21], (b) 拉曼光谱
Fig.6 Black phosphorene: (a) atomic structure^[21], (b) Raman spectrum

当然, 磷烯也面临与前述硅烯类似的挑战: 在空气中的稳定性。暴露在空气中的黑磷于 24 h 内就会在形貌和电学性能上发生严重的衰退, 这是常温常压服役的器件所必须解决的问题。值得乐观的是, 精心设计的致密电介质及疏水聚合物薄膜覆盖层封装可以明显改善黑磷在空气中的稳定性, 使其器件在连续观测的几周时间内保持稳定的电学性能^[4]。二维黑磷还可以成功转移到聚酰亚胺衬底上制成柔性的背底栅极二维黑磷场效应晶体管。实验数据显示这样的柔性二维磷烯器件创下了载流子迁移率超过 $1500 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的纪录(图 7a), 且具有双极性传输和强电流饱和接近 10^5 的最大栅控范围(图 7b)。

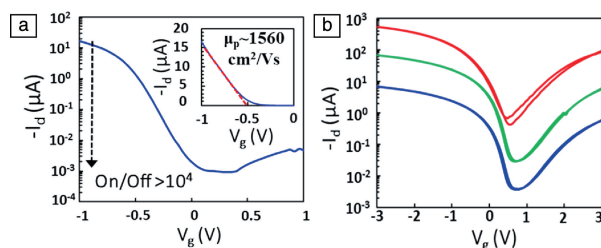


图7 磷烯器件传输特性: (a) 双极性汲电流-栅电压曲线, (b) 饱和电流的双极性传输曲线(从文献[5]中重绘)

Fig.7 Transfer characteristics of phosphorene transistors: (a) ambipolar I_d - V_g curve with ON/OFF ratio $> 10^4$, (b) ambipolar transport with saturation(courtesy reprints from [5])

基于这些优越的电学性能, 二维黑磷柔性器件已经集成到数字和模拟电子系统的基本元件中, 包括双极性反相器、共栅极和共源极放大器以及倍频器^[5]。目前已获得的放大系数 $|8.7|$ 是迄今为止报道的以二维半导体为基础的柔性放大器中最高的, 而第一个磷烯晶体管功能电路-柔性音频接收器, 也成功解调音频基带信号。这

些都展示了磷烯应用于数字模拟电子器件的巨大潜力。

形变下电学性能的保持性能是评价柔性电子器件的重要考量标准。最近的研究系统考察了拉伸载荷和弯曲循环对柔性二维黑磷电子器件性能的影响,结果表明,柔性二维黑磷器件可以在高达 2% 的拉伸应变和高达 5000 个弯曲循环下仍能保持稳定的电学性能。上述二维黑磷解调器的音频接收机在经过 500 次 1.5% 弯曲循环后重新测量,解调效率也可以很好地保持。

4 结 语

本文简要总结了最新的硅烯和柔性磷烯及其空气稳定性和相关器件的研究,这些研究可能对高性能柔性纳米技术的发展具有重要影响和意义,但这些新型二维材料真正用于下一代纳米电子器件领域,仍然需要持续的研究和努力。

参考文献 References

[1] Akinwande D, Petrone N, Hone J. *Nature Commun* [J], 2014, 5: 5678.

[2] Tao L, Cinquanta E, Chiappe D, *et al. Nature Nanotech* [J], 2015, 10 (10): 227–231.

[3] Grazianetti C, Cinquanta E, Tao L, *et al. ACS Nano* [J], 2017, 11 (3): 3376–3382.

[4] Kim J S, Liu Y, Zhu W, *et al. Sci Rep* [J], 2015, 5: 8989.

[5] Zhu W, Yogeesh M N, Yang S, *et al. Nano Lett* [J], 2015, 15 (3): 1883–1890.

[6] Takeda K, Shiraishi K. *Phys Rev B*[J], 1994, 50 (20): 14916–14922.

[7] Liu C C, Feng W, Yao Y. *Phys Rev Lett* [J], 2011, 107 (7): 076802.

[8] Xu C, Luo G, Liu Q, *et al. Nanoscale* [J], 2012, 4 (10):

3111–3117.

[9] Pei Q X, Zhang Y W, Sha Z D, *et al. J Appl Phys* [J], 2013, 114 (3): 033526.

[10] Feng B, Ding Z, Meng S, *et al. Nano Lett* [J], 2012, 12 (7): 3507–3511.

[11] Lin C L, Arafune R, Kawahara K, *et al. Appl Phys Exp* [J], 2012, 5 (4): 045802.

[12] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, *et al. Phys Rev Lett* [J], 2012, 108 (15): 155501.

[13] Molle A, Grazianetti C, Chiappe D, *et al. Adv Funct Mater* [J], 2013, 23 (35): 4340–4344.

[14] Moras P, Montes T O, Sheverdyaeva P M, *et al. J Phys Condens Matter* [J], 2014, 26 (18): 185001.

[15] Scalise E, Cinquanta E, Houssa M, *et al. Appl Surf Sci* [J], 2014, 291 (0): 113–117.

[16] Cahangirov S, Audiffred M, Tang P, *et al. Phys Rev B* [J], 2013, 88 (3): 035432.

[17] Guo Z X, Furuya S, Iwata J i, *et al. Phys Rev B*[J], 2013, 87 (23): 235435.

[18] Li X, Mullen J T, Jin Z, *et al. Phys Rev B* [J], 2013, 87 (11): 115418.

[19] Huang B, Xiang H J, Wei S H. *Phys Rev Lett* [J], 2013, 111 (14): 145502.

[20] Özçelik V O, Ciraci S. *J Phys Chem C* [J], 2013, 117 (49): 26305–26315.

[21] Li L, Yu Y, Ye G J, *et al. Nature Nanotech* [J], 2014, 9: 372–377.

[22] Liu H, Neal A T, Zhu Z, *et al. ACS Nano* [J], 2014, 8 (4): 4033–4041.

[23] Cinquanta E, Scalise E, Chiappe D, *et al. J Phys Chem C* [J], 2013, 117 (32): 16719–16724.

(编辑 吴 锐)