

碳基射频电子器件研究进展*

潘梓澎¹ 丁力^{1,2,3**}

(¹ 北京大学 电子学院 碳基电子学研究中心, 北京, 100871) (² 湘潭大学 湖南先进传感与信息技术创新研究院, 湖南, 湘潭, 411105) (³ 北京大学 重庆碳基集成电路研究院, 重庆, 401332)

2024-11-01 收稿, 2024-11-20 收改稿

摘要: 碳作为自然界中含量丰富的元素, 其多样的同素异形体促进着社会科技不断发展。特别在半导体领域, 金刚石、石墨烯以及碳纳米管凭借其超高的载流子迁移率和独特的能带结构, 在高频、高功率甚至电力电子等方面有着巨大应用前景。本文综述了近年来碳基材料(金刚石、石墨烯和碳纳米管)在射频电子器件方面的研究进展, 包括材料制备、特性分析、射频电子器件工艺和成果等。最后, 列举了目前碳基材料在射频方面所面临的挑战, 并展望未来碳基射频电子器件的进一步发展。

关键词: 碳基材料; 金刚石; 石墨烯; 碳纳米管; 射频电子学

中图分类号: TQ127.11; TN304.18 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3819(2024)06-0469-18

Research Progress on Carbon-based Radio Frequency
Electronic DevicesPAN Zipeng¹ DING Li^{1,2,3}

(¹ Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices and Center for Carbon-based Electronics, School of Electronics, Peking University, Beijing, 100871, CHN) (² Hunan Institute of Advanced Sensing and Information Technology, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan, 411105, CHN) (³ Chongqing Institute of Carbon-based Integrated Circuits, Peking University, Chongqing, 401332, CHN)

Abstract: Carbon is the element exhibiting very high content in nature, and its numerous allotropes have significantly contributed to the ongoing advancement of society and technology. Especially in the semiconductor field, diamond, graphene and carbon nanotubes, with their ultra-high carrier mobility and unique energy band structure, have great prospects for applications in high frequency, high power and even power electronics. This paper reviews the research progress of carbon-based materials (diamond, graphene and carbon nanotubes) in radio frequency (RF) electronic devices, including material preparation, characterization, RF electronic device processes and recent achievements. Finally, the current challenges of carbon-based materials in RF applications are discussed, along with the prospects for future development of carbon-based RF devices.

Key words: carbon-based materials; diamond; graphene; carbon nanotube; radio frequency electronics

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(62171004); 国家重点研发计划资助项目(2022YFB4401603)

** 联系作者: E-mail: ldling@pku.edu.cn

引言

随着 6G 时代的来临,现代通信技术朝着更低延时、更大功率、更高速度以及更大带宽方向不断发展,这对半导体射频器件提出了更高要求^[1]。传统硅基器件凭借其成熟的工艺和先进的制程不断推进集成电路的发展,然而受到材料本征特性限制,难以满足下一代通信技术的要求^[2]。

近几十年来,随着新材料的不断发展,III-V 族材料(GaAs、InP 等)凭借其高载流子迁移率,在高频应用领域占据主导^[3-7]。而以 SiC、GaN 为代表的宽带隙半导体凭借其高击穿电压的特点,在高功率领域成为核心^[8-10]。然而新材料普遍面临的核心问

题在于难以实现 CMOS 架构,导致电路集成度难以提高,因此寻找能够实现 CMOS 架构的高本征优势新材料至关重要。

随着碳基材料的深入研究,碳基技术被认为是“后摩尔时代”重要技术之一^[11-13],包括图 1 所示常见的三维金刚石、二维石墨烯以及准一维碳纳米管,其表现出来的优异电化学性质(高迁移率、高热导和机械强度等)^[14]使碳基射频器件具有极大的应用潜力。

本文先分别概述了典型碳基材料——金刚石、石墨烯和碳纳米管三种材料的本征电化学性质、材料制备方式以及射频器件工艺及应用现状,并指出三种材料所面临的问题,再对碳基射频电子未来发展进行展望。

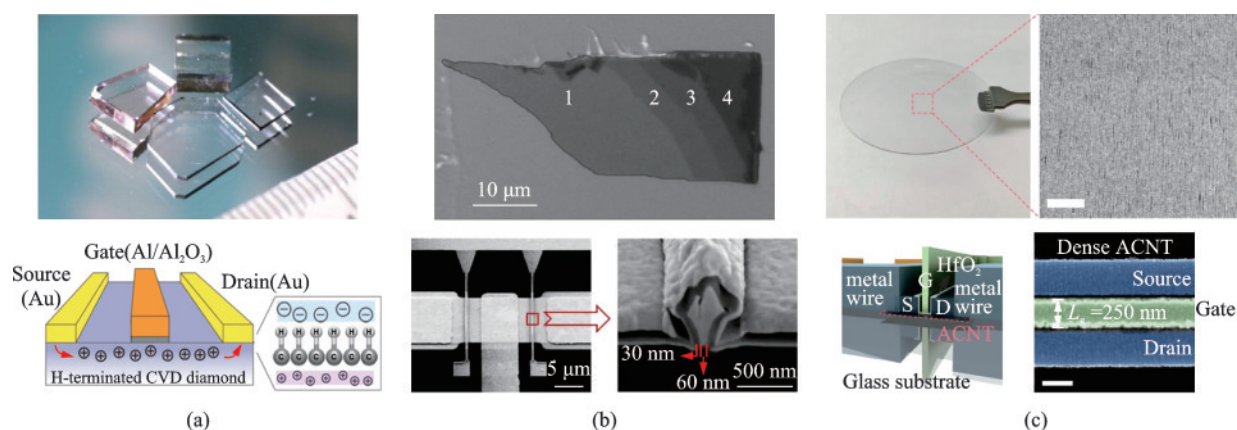


图 1 材料和器件示意图: (a) 单晶金刚石衬底和金刚石 MOSFET 结构图^[15-16]; (b) 单层及多层石墨烯光学图和石墨烯 MOSFET 结构图^[17-18]; (c) 阵列碳纳米管 101.6 mm (4 英寸) 晶圆材料和碳纳米管 MOSFET 结构图^[19]

Fig.1 Schematic diagram of materials and devices: (a) Structure diagram of a single crystal diamond substrate and a diamond MOSFET^[15-16]; (b) Optical diagram of single and multi-layer graphene and structure diagram of graphene MOSFET^[17-18]; (c) 101.6-mm (4-inch) wafer of aligned carbon nanotubes materials and carbon nanotube (CNT) MOSFET structure diagram^[19]

1 三维金刚石射频器件研究

金刚石又称钻石,起初凭借其优异的机械强度和热导率受到功率半导体衬底方向的广泛研究和应用。随着射频高功率电路的进一步发展,传统硅基和宽带隙半导体材料逐渐展现出性能瓶颈,如图 2 所示,金刚石凭借优异的电学性能和材料本征优势^[20]为射频应用未来发展提供了新的可能,也被称为“终极半导体”材料。

1.1 金刚石材料的特性和制备

1.1.1 金刚石的电化学性质

金刚石为典型的面心立方结构,其碳原子以 sp^3

杂化共价键结合,相邻 4 个碳原子构成夹角 $109^\circ 28'$ 的正四面体^[22],这种稳定的晶格结构,使其内部能量衰减小,声子传播快,具有超高的硬度和导热性 $[2\ 000\ W/(m \cdot K)]$ ^[23]。此外,金刚石作为带隙 5.4 eV 的超宽带隙半导体,其击穿场强为 GaN 的两倍 (10 MV/cm),在大功率应用中凭借高热导率可以快速散热,降低器件核心区工作温度,保持器件正常工作,目前已有采用金刚石辅助器件散热的研究^[24]。

除了优异的物理化学性质外,其电子/空穴室温迁移率分别达到 $4\ 500/3\ 800\ cm^2/(V \cdot s)$,饱和速度为 $2.5 \times 10^7\ cm/s$ ^[25],相较于传统的硅锗等材料,有明显的速度优势,在射频器件应用上有着本征优势。

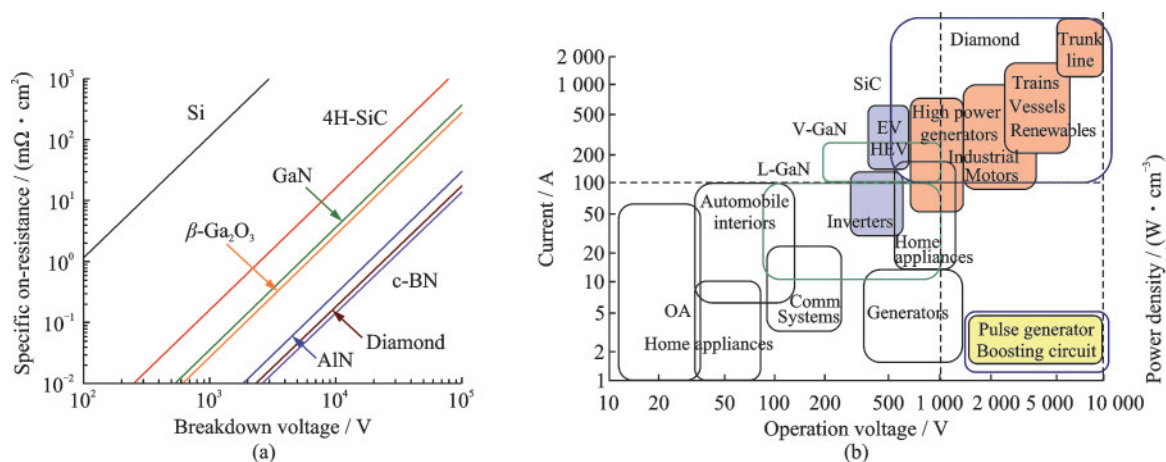


图2 金刚石与其他材料性能对比: (a) 不同材料击穿电压与开态电阻关系^[16]; (b) 不同应用场景对工作电压与电流的需求, 以及各材料常见工作范围^[21]

Fig.2 Comparison of the properties of diamond with other materials: (a) The relationship between breakdown voltage and on-state resistance of different materials^[16]; (b) The requirements of different application scenarios for operating voltage and current, as well as the common working range of each material^[21]

1.1.2 金刚石材料的制备

天然金刚石材料内部通常存在较多杂质, 主要包括氮和硼元素^[26], 金刚石内杂质含量的多少严重影响着金刚石的物理化学性质, 因此高纯度高质量的单晶金刚石生长至关重要。目前常用的生长方式包括微波等离子体化学气相沉积(Microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD)^[15]和高温高压(High pressure-high temperature, HPHT)法^[27], CVD方法优势在于能实现更大尺寸衬底的制备, 但其位错缺陷密度较高, HPHT方法能够实现更低位错($<10^3/\text{cm}^2$)^[20], 但难以实现较大晶圆级制备。目前随着CVD方法的不断发展, 已经能够实现203.2 mm (8英寸)大尺寸金刚石晶圆制备^[28]。此外还有外延生长的方式, 通过在其他衬底表面修饰成核位点, 直接外延生长金刚石来实现大尺寸制备^[29], 但由于晶格常数不匹配, 导致生长过程中较大应变进而引入更大的位错缺陷密度($10^7 \sim 10^9/\text{cm}^2$)。因此要实现金刚石材料在半导体领域进一步发展, 生长出更大尺寸(101.6 mm及以上)、更低缺陷密度($<10^2/\text{cm}^2$)的单晶金刚石晶圆至关重要。

1.1.3 半导体金刚石掺杂和杂质激活

在过去二十多年的发展中, 制约金刚石半导体器件发展的一个重要问题就是掺杂和杂质原子激活过程。金刚石常用N和P作为n型掺杂剂, 其在金刚石导带分别形成1.7 eV和0.57 eV的施主能级^[30]; 硼(B)作为p型掺杂剂, 在价带形成0.38 eV的受主能级^[31]。

然而金刚石稳定的晶格结构(键长短且键能

高)使得传统离子注入方式在掺杂的过程中会受到较大的应力, 导致杂质原子在金刚石晶格中稳定性较差, 引入大量缺陷, 掺杂补偿效应增加, 使得自由电子和空穴浓度进一步减少^[32]。此外, 由于常见的n型掺杂元素(N、P)形成较深的施主能级, 常温下, 即使能够将杂质原子掺入金刚石晶格中, 也难以电离产生足够的自由电子浓度, 目前P是使用最多的掺杂原子, 但其杂质激活效率较低^[30]。相比而言, 由于B掺杂能级较浅, 能够实现较成熟p型金刚石, 目前通过在CVD生长过程中, 引入含B气体(如 B_2H_6)将B原子掺入生长的金刚石晶体中能够精确控制B的掺杂浓度和分布, 同时能够将杂质补偿效应降低到1%以下^[32], 但是对于掺P而言, 依旧难以实现, 导致n型金刚石在半导体应用中非常困难。此外, 金刚石晶向对掺杂同样重要, 目前 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 是研究最多的三个晶向, $\langle 100 \rangle$ 常见于工业级金刚石生长, 生长速度慢, 但表面平整性更好, 缺陷更低, 是半导体领域首选晶向; $\langle 111 \rangle$ 晶向的生长速度快, 同时很容易掺入P原子, 但显著缺点是容易引入宏观晶格缺陷, 掺杂的均匀性较差^[33-34]; $\langle 110 \rangle$ 晶向生长速度和生长质量则介于 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 之间。未来随着金刚石半导体技术的发展, 如何快速生长大尺寸和高质量单晶金刚石晶圆至关重要。

体掺杂技术发展逐渐受到阻碍的同时, 表面掺杂方式的出现引起了越来越多关注, 氢终端金刚石(H-diamond)是表面改性的特殊形式^[35], 通过氢等离子体处理金刚石表面引入氢化层(C-H键), 吸

附空气中的水分子,形成带正电的空穴层,使表面表现出p型导电行为,这种导电性仅限于表面几纳米区域内。与传统掺杂不同,氢终端不仅减少了晶格缺陷带来的掺杂困难,同时提供了二维空穴气(Two dimensional hole gas, 2DHG)的灵活控制方法。H-diamond的空穴迁移率较高,通常可以达到 $100\sim 400\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[36-39],在电子器件中表现出较好的电学性能,因此在射频高功率方面表现出巨大潜力。但其表面p型导电性依赖于外界环境,如何开发出稳定的表面终端处理技术以及提升高温环境下稳定性对于氢终端金刚石的发展尤其重要。

1.2 金刚石射频器件研究进展

随着金刚石半导体材料制备工艺的不断成熟,金刚石在射频领域的应用优势逐渐显现,高的本征迁移率和低寄生特点,使其可用于射频器件的制备;超高热导率和击穿场强,使其在高温高功率射频器件上有着巨大优势。

1.2.1 高温特性

传统硅基功率器件通常工作在较低温度下,随着温度上升,例如高温环境或器件大功率工作下,硅基材料本征载流子浓度逐渐上升,器件发生失效,因此传统材料难以在大功率高温场景下有更好的应用。对于金刚石这种宽带隙半导体,带隙越大,本征激发对应温度越高,器件所能工作的温度也越高^[40],而对于氢终端金刚石而言,表面C—H键形成的二维空穴气,在通过原子层沉积(Atomic layer deposition, ALD)生长氧化铝介质层后,能够在450℃下依旧保持很好的稳定性^[41],这对于氢终端金刚石MOSFET在高温下正常工作至关重要,因此金刚石MOSFET耐高温的特性使其适合应用于大功率高温场景,能够弥补传统材料的先天劣势。

1.2.2 深耗尽特性

对于传统MOSFET而言,随着外加电场的不断变化,器件从积累区到耗尽区,进而到反型区。而对于金刚石这类宽带隙半导体而言,由于本征载流子浓度低,当对器件施加较高的反向偏压时,能够形成较深的耗尽区,当施加脉冲式外电场时,即使达到反型区,少数载流子依旧难以快速产生,从而维持在耗尽状态。这种深耗尽的特点,使得金刚石MOSFET有着更高的击穿电压、更低的漏电流、更高的工作效率,因此深耗尽特性能够显著提高金刚石MOSFET的工作电压和输出功率,使其非常适合高电压高功率应用^[42]。

1.2.3 金刚石器件工艺

目前金刚石射频器件工艺的发展主要基于两种材料:体掺杂金刚石和氢终端金刚石。1991年, Gildenblat等人在硼掺杂的外延金刚石材料上,采用金属Au电极做接触,氧化硅作为栅介质,制备出第一个金刚石MOSFET,在300℃下能够正常工作,标志着金刚石MOSFET在高温电子领域的首次实现^[43]。几年后,1994年, Aoki等人利用单晶金刚石制备出第一个氢终端金刚石MOSFET^[44]。

相较于氢终端无掺杂的方式,体掺杂的金刚石MOSFET受限于掺杂深度浅($<10\text{ nm}$)、掺杂浓度低和杂质激活困难等原因^[45],发展一直受到较大限制,而氢终端金刚石由于晶格质量更高,载流子受到散射较小,表现出优异的高频特性,因此氢终端金刚石MOSFET研究受到更多关注,发展也更加迅速。

金刚石MOSFET早期研究主要集中于接触金属和栅介质生长两方面,如何在金刚石表面形成良好的欧姆接触是实现金刚石MOSFET的第一步,许多不同功函数金属(钛Ti、铜Cu、金Au、铂Pt)^[46-48]以及表面处理方式(湿化学氧化WO、真空紫外光氧化VUV/O)^[49-50]都被应用在金刚石材料表面。2005年, M. Wade等人发现高温下金属和重掺杂(p^+)金刚石表面容易形成碳化物,从而利用黏附性更好的Ti金属在750℃高温下退火1 h,实现了 $1.1\times 10^{-4}\text{ }\Omega/\text{cm}^2$ 的欧姆接触电阻^[47]。2009年, Yiuri Garino等人使用Au电极在VUV/O和氢化处理下实现Au和氢终端金刚石的欧姆接触(无需使用退火处理),同时利用Au电极在VUV/O处理后的金刚石上实现了肖特基势垒接触^[50],并发现氧化处理后的表面能够明显降低金刚石在高温下的碳化情况,有利于肖特基接触的稳定性。除此之外, A. Traore等人利用锆(Zr)在氧终端表面实现了正向电流密度高达 10^3 A/cm^2 、击穿场强大于 7.7 MV/cm 的肖特基二极管^[51],以及利用Pt金属实现了5 A、1 000 V击穿电压的肖特基势垒二极管^[52]。体掺杂金刚石的金属Ti欧姆接触和氢终端金刚石的金属Au欧姆接触,使金刚石MOSFET的实现成为可能。

要想实现真正高性能金刚石MOSFET的制备,金刚石表面的栅介质生长研究必不可少,理想的MOS结构栅介质,需要能够阻碍载流子从半导体到栅电极的泄露,同时保证足够好的栅极控制能力,因此国内外许多课题组在 SiO_2 ^[43]、 HfO_2 ^[53]、 Al_2O_3 ^[54]、 Y_2O_3 ^[55]、 LaAlO_3 ^[56]和 ZrO_2 ^[57]等氧化物在金

金刚石表面的生长进行了深入研究。2013年, J. W. Liu等人通过研究金刚石上不同叠层氧化物的C-V回滞电压,发现使用 Al_2O_3 作为栅介质缓冲层在 $-4\sim 2\text{ V}$ 的范围内获得最小的回滞电压($<0.1\text{ V}$),同时制备的栅长 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石MOSFET获得 -7.5 mA/mm 的开态电流和 2.3 mS/mm 的跨导值,表明 Al_2O_3 介质与氢终端金刚石表面有着较好的界面质量^[56]。2020年, Xufang Zhang等人通过高低频C-V法和电导法对金刚石MOS电容器进行了精确的定量表征,采用对氢终端金刚石进行 500°C 湿法退火形成氢氧终端的方法,降低C—O—C和C=O键数量,将界面态密度降低至 $4\times 10^{11}\sim 5\times 10^{11}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{eV}^{-1}$,并发现高的界面态密度(D_{it})是限制金刚石MOSFET沟道迁移率的关键因素之一,并预测若将 D_{it} 降低至 $1\times 10^{11}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{eV}^{-1}$ 以下时,迁移率可达 $1\,000\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[58-59]。2022年, Yosuke Sasama等人使用六方氮化硼作为栅介质,在氢终端金刚石表面实现了 $6.8\times 10^{11}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{eV}^{-1}$ 的界面态密度,栅长归一化电流和跨导分别达到 $1\,600\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{mA/mm}$ 和 37 mS/mm ,室温迁移率达到 $680\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,为目前氢终端金刚石最高迁移率^[60]。随着氢终端金刚石工艺的不断改进,通过提升栅介质界面质量,降低界面态密度的方法,可以有效提升载流子迁移率。未来如何进一步改善金刚石表面粗糙度,提高金刚石晶格质量和栅介质界面质量,是实现更高性能的金MOSFET的关键所在。

1.2.4 金刚石射频器件研究进展

随着金刚石MOSFET接触电极和栅介质工艺的不断研究与改进,国内外许多课题组在金刚石射频器件上取得巨大的突破。2006年,日本NNT公司的K. Ueda等人,在高质量多晶金刚石上,制备出 100 nm 栅长的金刚石MOSFET,开态电流达到 550 mA/mm ,最大跨导达到 143 mS/mm ,其电流截止频率 f_T 和最高振荡频率 f_{max} 最高达到 45 GHz 和 120 GHz ,同时在 1 GHz 的频率下,获得 2.1 W/mm 的输出功率密度^[61]。2015年, Stephen Russell等人将单晶金刚石上MOSFET栅长缩减至 50 nm ,实现了 53 GHz 的 f_T ,为目前金刚石MOSFET最好的水平^[62]。2016年,国内课题组Jingjing Wang等人通过对比多晶和单晶金刚石MOSFET射频小信号和功率性能,发现多晶金刚石器件表现出更好的小信号截止频率($f_T=3.7\text{ GHz}$, $f_{\text{max}}=11.9\text{ GHz}$),而单晶金刚石器件则表现出更好的击穿特性(击穿电压高达 48 V),有着更高的输出功率(1 GHz 下,射频输出功率

率为 450 mW/mm)^[39]。几年后,该课题组Cui Yu等人单晶金刚石上制备出栅长 350 nm 的氢终端金刚石MOSFET,在 2 GHz 时输出功率达到 815 mW/mm ^[63]。并于2021年,制备的氢终端金刚石MESFET实现了 103 GHz 的 f_{max} ,达到国际先进水平^[64]。

在高功率应用方面, Xinxin Yu和Wenxiao Hu等人利用ALD沉积 Al_2O_3 介质、等离子体增强化学气相沉积(Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)沉积 SiO_2 介质的方式,对氢终端金刚石MOSFET进行钝化处理,获得 $0.87\text{ }\Omega\cdot\text{mm}$ 的低接触电阻,栅长 450 nm 的器件获得了 549 mA/mm 的高电流密度,以及 $15/36\text{ GHz}$ 的 f_T/f_{max} ,在 2 GHz 的负载牵引(Load-pull)测试下,获得了 1.04 W/mm 的高输出功率密度,表明双层介质钝化对器件在高功率下保持良好稳定性具有很好的效果^[65]。2023年,同课题组的Bing Qiao等人通过引入图3所示T型栅结构和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ 双层介质钝化,在 $<111>$ 晶向的金刚石MOSFET器件上实现了 10 GHz 下 2.1 W/mm 的超高输出功率密度^[66]。

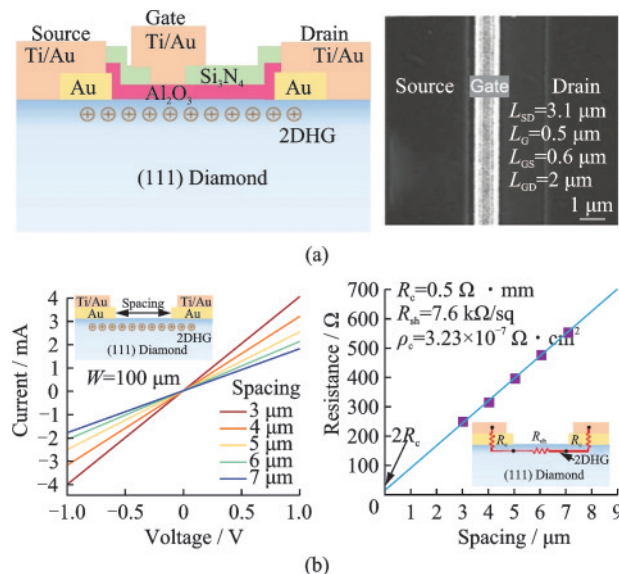


图3 (a) H终端金刚石T型栅和钝化工艺结构示意图及电子显微镜图; (b)传输线法(TLM)测量接触电阻示意图及接触电阻提取值^[66]

Fig.3 (a) Schematic diagram and electron micro-scope diagram of H-terminal diamond T-gate and passivation process structure; (b) The contact resistance measured by the transmission line method (TLM) and the extracted value of the contact resistance^[66]

此外, H. Kwarada和Yuya Kitabayashi等人,分别利用C—H和C—O沟道的氢终端金刚石MOSFET,实现了 $1\,700\text{ V}$ ^[67]和 $2\,000\text{ V}$ ^[68]的超高击

穿电压。随着金刚石材料和工艺的不断优化,其优异的电学性能逐渐显露出来,有望超越传统硅基以及 SiC 和 GaN 等材料,在未来大电压、高频、高功率和高温应用中起到至关重要的作用。

1.2.5 金刚石射频器件未来展望

虽然金刚石材料已经展现出不错的射频应用潜力,然而要想实现进一步发展甚至商业化应用,仍有许多问题与挑战:第一,如何实现大尺寸和高质量金刚石薄膜制备。根据目前金刚石生长技术发展,其生长速率和生长质量难以兼得,不论是 CVD 还是 HTHP 生长,大尺寸($>101.6\text{ mm}$)、高质量(单晶)晶圆的生长非常困难。第二,如何实现金刚石半导体材料有效掺杂(硼、氮、磷)以及掺杂浓度的控制和杂质原子的激活。目前对于 p 型金刚石已经取得不错的效果,然而 n 型金刚石材料的制备仍然非常困难。对于氢终端金刚石而言,如何降低晶格缺陷,减小散射,以及如何保证高温大功率下的 C—H 键稳定性尤为重要。第三,如何改善金刚石与栅介质界面质量,即降低界面态密度,是未来金刚石射频器件能否进一步提升的关键。目前金刚石器件的界面态密度通常在 10^{12} 量级,如何降低至 10^{11} 甚至 10^{10} 量级,从而减小沟道中载流子受到的散射,提升载流子迁移率,是未来研究的重点之一。

2 二维石墨烯射频器件研究

相较于金刚石的发现,石墨烯直到 2004 年才被英国物理学家 Andre Geim 和 Kostya Novoselov 发现,两人利用胶带从石墨片上首次机械剥离出单层石墨烯^[69],单原子层厚度的物理特性以及室温下表现出来的超高载流子迁移率 $[>100\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})]$ ^[70]和热导率 $(5\,000\text{ W/mK})$ ^[71]等电化学性质,使其在材料学、电学、光学和生物学等许多领域受到广泛关注。随着集成电路晶体管尺寸的不断缩减,传统硅基材料受限于寄生效应的增加,难以在射频领域进一步应用,III-V 族材料由于高载流子迁移率,逐渐在射频领域占据主导,而作为低维材料的石墨烯,凭借其超高载流子迁移率,一经发现就在射频领域受到广泛研究。

2.1 石墨烯的特性和制备

2.1.1 石墨烯的晶格和能带结构

石墨烯的晶格结构是典型的二维六角形蜂窝状晶格,如图 4 所示,其基本单元由每个碳原子通过

sp^2 杂化轨道与相邻三个碳原子相连,形成了强键合的 C—C 共价键。每个碳原子剩下一个未杂化的 p 轨道,垂直于二维平面形成 π 键。石墨烯独特的电子结构即来源于 π 电子在二维晶格中的运动,最显著的特性就是零带隙和狄拉克费米子的存在。石墨烯的导带和价带在布里渊区的 K 点(狄拉克点)处线性交叉,费米能级恰好处于交点处,因此理想情况下,石墨烯不表现出传统半导体行为,而是一种准金属或零带隙半导体。在狄拉克点处,电子色散关系为线性关系,这意味着电子在 K 点附近的运动类似于无质量的狄拉克费米子,因此具有极高的迁移率和准弹道的输运特性^[17]。

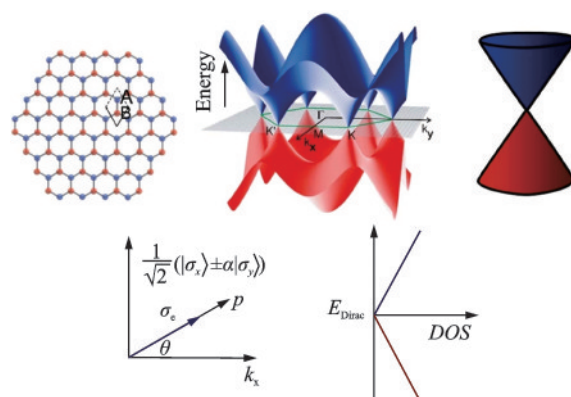


图 4 石墨烯晶格和能带结构图

Fig.4 Graphene lattice and band structure diagram

除此之外,石墨烯超薄的结构可以有效降低寄生电容和电阻,拥有更好的高频响应能力,同时拥有较低的热噪声和闪烁噪声($1/f$ 噪声)。

2.1.2 石墨烯的制备

石墨烯材料的制备分为两种:一种是自上而下的剥离法,即利用石墨、石墨氧化物或其他含碳材料分解或剥离获得二维石墨烯材料,主要包括机械剥离^[72-73]、液相剥离^[74-75]和电化学剥离^[76-77]等方法。其中机械剥离法最简单,制备出来的石墨烯质量高,缺陷少,电学性能接近理论值,非常适合基本物理和电子器件原理性研究,但其产量低,难以大规模应用;液相剥离是利用石墨在溶剂(如 NMP、DMF 等)中超声或分散制得,但是难以控制石墨烯层数和均匀性;电化学剥离是通过对石墨片加电压,在石墨片内部插入离子或分子的方式实现层间剥离。另一种是自下而上的合成法,即通过化学反应将碳原子合成为石墨烯材料,包括 CVD 法^[78-81]和 SiC 高温升华法^[82-83]。CVD 法是目前制备大面积高质量石墨烯的重要方法,碳源气体在高温下分解,并在金属基底表面催化重新排列形成单层或少层

石墨烯,目前很多研究都致力于如何使用CVD制备出更大面积和单层高质量^[84-86]的石墨烯材料。然而CVD生长后,需要通过化学或物理方式转移到其他衬底表面,这一过程中同样会对石墨烯材料造成污染和损伤。SiC高温升华法通常在SiC晶体上实现^[82],通过高温加热(1 500℃)SiC晶体使其分解,硅原子升华后,表面留下的C原子重新排列生成石墨烯,可以直接生长高质量石墨烯。

高质量、大尺寸和低成本的石墨烯材料制备,不仅对石墨烯基础物理和光电子等领域研究,也对未来石墨烯商业化应用至关重要。

2.2 石墨烯射频器件研究进展

2.2.1 石墨烯的带隙打开

石墨烯晶体管凭借其超高的载流子迁移率、饱和速率以及超薄体的特点,自发现以来,在射频应用上受到广泛关注,然而石墨烯零带隙的特点,导致制备的石墨烯晶体管通常难以关断,开关比很差^[87]。因此,早期许多研究致力于如何打开石墨烯带隙,获得半导体性石墨烯材料^[88-92],其方式主要分为三种:石墨烯纳米带、电场调控和化学掺杂。

2006年,Barone等人^[88]通过密度泛函理论对石墨烯纳米带(Graphene nanoribbons, GNRs)进行电子特性分析,预测石墨烯的带隙宽度与纳米带宽度呈负相关,若纳米带宽度降低至1~2 nm,即可实现与Si(1.12 eV)、InP(1.3 eV)或GaAs(1.4 eV)相似的带隙。2008年,Xiaolin Li等人^[89]通过化学剥离的方法,制备出宽度小于10 nm的石墨烯纳米带,并发现所有纳米带均为半导体性质,制备的石墨烯场效应晶体管在 $V_{ds}=0.5$ V偏置下,实现了0.2 mA/ μ m的开态电流,同时开关比大于 10^5 ,通过栅电容分析得到宽度小于10 nm的石墨烯纳米带载流子迁移率约100~200 cm²/(V·s)。半导体性石墨烯纳米带的实现充分表明,半导体材料的带隙由其晶格结构决定,通过破坏石墨烯对称的晶格结构,能够有效实现带隙的改变。

2009年,Yuanbo Zhang等人^[91]通过在具有反转对称性的双层石墨烯上,利用双栅结构施加可变电场,实现了0~250 meV的可调带隙。2010年,Feng-nian Xia等人^[93]通过双栅结构,实现了>130 meV的带隙,制备的石墨烯晶体管获得大于100的开关比。

除此之外,石墨烯的化学掺杂也有许多研究,与金刚石相同,利用氮和硼原子取代石墨烯晶格结构中的碳原子,打开石墨烯的带隙并形成n和p型

石墨烯半导体材料。在含硼和氮元素的气氛下^[94],通过电极电弧放电^[95]、高温加热氧化石墨烯^[96-99]和CVD生长^[100-101]等方式,可以获得掺杂后的半导体石墨烯。然而化学掺杂过程会对石墨烯晶格结构造成破坏^[102],导致载流子受到掺杂位点和晶格缺陷的严重散射,迁移率大幅降低,如图5所示。因此近年来,另一种表面电荷转移掺杂法取得更多关注^[103],将掺杂剂与石墨烯直接接触,利用掺杂剂与石墨烯之间的电荷转移,从而移动石墨烯的费米能级,形成n^[104]或p^[105-108]型石墨烯材料。这种方法的优点在于不会对石墨烯晶格结构进行破坏,能够有效减少缺陷带来的强烈散射问题,但是这种电荷转移的方法,并没有解决石墨烯零禁带的问题,因此在石墨烯晶体管应用上依旧存在局限性。

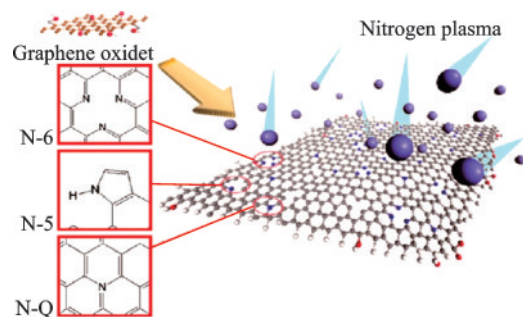


图5 石墨烯掺杂(N原子)示意图^[94]

Fig.5 Schematic diagram of graphene doping (N atoms)^[94]

2.2.2 石墨烯射频器件

石墨烯零带隙的特点使其难以在数字逻辑电路方面进行应用,然而凭借其超高的载流子迁移率和饱和速率,在射频晶体管这一类对开关比要求不高的领域,有望发挥其优异的射频特性。2008年Metric等人^[109]在高阻硅衬底上通过机械剥离的方式获得高质量单层石墨烯薄膜,采用铬/金作为接触电极,氧化铝作为栅介质,制备出首个500 nm栅长的石墨烯MOSFET。并通过全局背栅的方式调控沟道间隙内的石墨烯来降低整个沟道电阻,但是由于接触电阻过大(100 Ω),截止频率仅为 $f_T=14.7$ GHz, $f_{max}<1$ GHz,首次通过实验反映出石墨烯在GHz射频领域的应用潜力。直到2010年,Lei Liao等人^[110]利用Co₂Si-Al₂O₃核壳纳米线作为栅电极,通过自对准方式制备出 f_T 达到300 GHz的超高性能射频晶体管,开态电流达到3.32 mA/ μ m,跨导达到1.27 mS/ μ m,标志着石墨烯晶体管正式进入太赫兹频段(>300 GHz)。

随着石墨烯材料制备工艺的不断成熟,IBM的Yanqing Wu等人^[111]于2011年在203.2 mm晶圆上

制备出 f_T 超过 300 GHz 的石墨烯射频晶体管,标志着石墨烯晶体管大尺寸晶圆级制备的实现,在石墨烯射频晶体管商业化应用道路上迈出巨大一步。

2012 年, Rui Cheng 等人^[112]开发出栅电极转移和源漏电极自对准工艺,从而降低接触电阻和寄生电容,制备出来的 67 nm 栅长石墨烯 MOSFET 具有 3.56 mA/ μm 、1.33 mS/ μm 的直流性能和 427 GHz 的电流截止频率 f_T ,为至今石墨烯 MOSFET 中的最好结果。2016 年,南京电子器件研究所的 Yun Wu 等人^[18]开发出金属 Au 覆盖转移的方法,减小之前利用聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA)转移石墨烯所带来的污染和损伤,结合射频器件先进的 T 型栅工艺,实现了 255 GHz 的 f_T 和 200 GHz 的 f_{max} ,创下至今石墨烯射频晶体管最高 f_{max} 记录。

图 6 统计了近些年石墨烯射频晶体管的截止频率 f_T 和 f_{max} ,可以发现,石墨烯射频晶体管的 f_T 通常远大于 f_{max} ,其原因在于 f_{max} 代表着晶体管的功率增益,而石墨烯为特殊的零带隙半导体,较难实现输出曲线的饱和,因此难以拥有大电压高功率应用潜力。未来要想进一步提升石墨烯射频晶体管的性能,不仅需要优化高质量石墨烯材料的制备工艺(包括生长、转移和清洗工艺),同时需要进一步改进石墨烯晶体管的加工工艺,包括减小接触电阻(R_s 、 R_d)、栅电阻(R_g)以及寄生电容等。

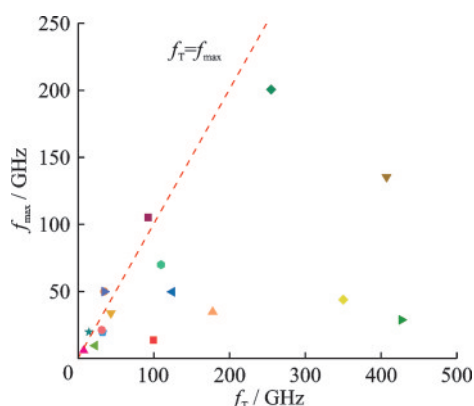


图 6 石墨烯射频 MOSFET 截止频率(f_T 、 f_{max})统计汇总^[109-113]

Fig.6 Statistics of graphene RF MOSFET cut-off frequency (f_T , f_{max})^[109-113]

2.2.3 石墨烯射频电路

无掺杂石墨烯射频晶体管由于零带隙的特点,通常呈现双极性,虽然这会影响器件在功率放大器方面的应用,但利用其双极性特点在倍频器^[114-115]、混频器^[116-119]和移相器^[120-121]等方面有着不错的应用。

倍频器是指输出信号频率等于输入信号频率

整数倍的一类电路,通常利用晶体管或二极管的非线性特性实现高次谐波的输出,广泛应用于射频信号传输、调频等领域,是射频通信中必不可少的元件。如图 7(a)所示,石墨烯由于双极性特点,在狄拉克点附近,随着高频交流信号的输入,在电子和空穴传输之间切换,可实现非常高效的二倍频。2009 年, Han Wang 等人^[122]利用单个石墨烯 MOSFET 搭建出共源电路,将其偏置在晶体管狄拉克点附近,利用其对称的 V 型转移特性,成功将输入的 10 kHz 信号转化为 20 kHz 的二倍频输出信号。由于石墨烯出色的双极输运特性,无需输出信号滤波的情况下便实现了 94% 的频谱纯度。2015 年,北京大学 Lianmao Peng 等人^[123]在柔性衬底上制备出开态电流和跨导分别达到 0.2 mA/ μm 和 0.12 mS/ μm 的高性能石墨烯柔性 MOSFET,空穴/电子迁移率达到 13 540/12 300 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,分别实现了 10 kHz 和 11 MHz 输入信号的二倍频输出,频谱纯度分别达到 96.6% 和 97.7%,为当时柔性衬底上石墨烯倍频器的最好结果。除了二倍频,石墨烯 MOSFET 在四倍频上也成功实现——2017 年, Chuantong Cheng 等人^[115]利用双栅石墨烯 MOSFET,通过调节顶栅和背栅电压,在石墨烯 MOSFET 转移特性曲线上观察到如图 7(b)所示的两个狄拉克点的现象(W 型转移曲线),通过施加 200 kHz 的输入信号,成功输出 800 kHz 的四倍频信号,频谱纯度达到 50%,同时,通过调节输入信号偏置范围,可实现 78% 的二倍频(400 kHz)和 79% 的三倍频(600 kHz)输出信号,充分发挥出石墨烯 MOSFET 在倍频上的巨大应用潜力。

混频器是将两个不同频率输入信号(本振信号 LO、射频信号 RF)之和、差或其他高阶组合作为输出信号的频率变换电路,通常用于射频信号传输的收发机中,利用上/下变频实现高低频率的转化,提高信号传输效率。2010 年, Han Wang 等人^[124]使用 CVD 生长的石墨烯制备出石墨烯 MOSFET,在共源电路中输入 10 MHz 的本振信号和 10.5 MHz 的射频信号,成功输出 0.5 MHz 和 21.5 MHz 的混频信号,其中奇次项信号功率相较于偶次信号小 8 dB,充分发挥出石墨烯双极性特点对奇次信号的抑制作用,且双音测试得到三阶交调点(IIP3)为 13.8 dBm。2012 年, Omid Habibpour 等人^[116]使用石墨烯 MOSFET 制备出 24 dB 损耗的下变频混频器,在射频/本振频率为 2 GHz/1.01 GHz 的输入下,实现 20 MHz 的中频信号(Intermediate frequency, IF)输出提取。

此外,2017年,Michael^[125]和Omid Habibpour^[117]等人分别在200 GHz和W波段实现了混频器MMIC电路制备。

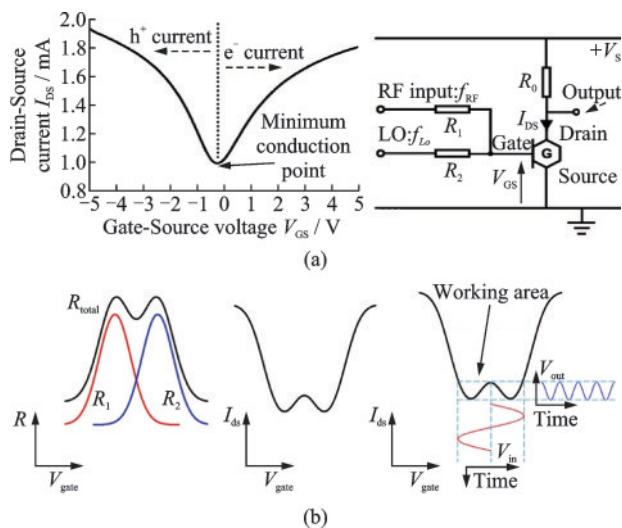


图7 (a) 石墨烯双极性转移特性曲线及频率变换电路示意图^[124]; (b) 双栅调控石墨烯 MOSFET 双狄拉克点特性及四倍频示意图^[115]

Fig.7 (a) Schematic diagram of graphene bipolar transfer characteristic curve and frequency conversion circuit^[124]; (b) Schematic diagram of dual-gate modulated graphene MOSFET double Dirac points characteristics and quadruple frequency^[115]

2.2.4 石墨烯射频器件未来展望

石墨烯凭借其高迁移率、高饱和速率和双极性特性,在射频领域有着很大的应用潜力,石墨烯 MOSFET 所表现出来的优秀频率性能^[112,126] ($f_T=427\text{ GHz}$, $f_{\max}=200\text{ GHz}$)以及在射频电路中的优异表现也充分印证了这一点。然而,石墨烯要想进一步在射频领域有所发展,仍存在几个问题:第一,如何实现大尺寸高质量石墨烯材料的制备、清洗和转移工艺,特别是绝缘衬底表面石墨烯的制备,是后续高频方向发展的基础。第二,如何实现更好的石墨烯带隙打开方法,对石墨烯 MOSFET 射频领域应用的扩展至关重要。零带隙的特点虽然为石墨烯带来频率变换方面独特的优势,但在功率增益方面,特别是放大器上难以有所应用,是制约石墨烯射频后续发展的关键。

3 准一维碳纳米管射频器件研究

集成电路随着晶体管尺寸的逐渐缩减、集成度的提升而不断发展,然而传统硅基材料逐渐接近物理和电学性能极限。作为低维材料的碳纳米管,自

1991年被 Lijima 等人^[127]发现以来,凭借其超高的迁移率[室温下 $100\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]^[128]和超薄体(1~3 nm)的特点受到广泛关注,有望在数字逻辑电路上延续摩尔定律的发展^[129]。此外,越来越多研究发现^[130-133],碳纳米管材料凭借其优异的高频特性和 CMOS 高集成度的优势,在未来 6G 通信^[1]等射频领域有着巨大的应用潜力。

3.1 碳纳米管材料

单壁碳纳米管 (Single-wall carbon nanotube, SWCNT) 可以看作是由二维石墨烯卷曲形成的准一维结构。根据卷曲的方式不同,碳纳米管又分为不同手性,包括三种:扶手椅型、锯齿型和一般型碳纳米管^[14,134];根据其导电性,又可以分为金属性和半导体性碳纳米管^[135]。半导体性碳纳米管由于独特的准一维结构,能够有效减小散射相位空间,载流子平均自由程长,在尺寸缩减过程中受到的短沟道效应弱,同时 sp^2 杂化的 C—C 键具有很好的电学稳定性、机械强度以及热稳定性,这对于大功率射频器件而言有着天然的优势。此外碳纳米管的带隙多样,与直径成反比,宽带隙碳纳米管有着大的开关比,窄带隙有着独特的双极性,能够实现石墨烯 MOSFET 那样的频率变换应用^[136-137],因此在数字逻辑^[138]、模拟射频^[139-140]、生物传感^[141-142]、抗辐射^[143]以及三维集成^[144]等方面有着广泛的应用。

碳纳米管材料可以分为如图 8(a)-(c)所示三种类型:单根碳纳米管、薄膜碳纳米管 (Network CNTs) 和阵列碳纳米管 (Align CNTs),基于三种材料分别有如图 8(d)-(f)所示的 MOSFET。单管常见于早期科学原理性验证,2003 年,Ali Javey 等人^[145]首次利用金属钯 (Pd) 接触实现无掺杂的欧姆接触 p 型碳纳米管晶体管制备,开发出金属与碳纳米管的无掺杂技术。2007 年,北京大学 Zhiyong Zhang 等人^[146]利用低功函数金属钪 (Sc) 实现了碳纳米管 n 型欧姆接触的 MOSFET,标志着碳纳米管 CMOS 架构的首次实现。薄膜碳纳米管通常采用溶液法制备,将含有碳纳米管的溶液通过旋涂等方式覆盖在晶圆表面,碳管取向随机,密度通常在 10~30 根/微米^[147]。薄膜碳纳米管材料凭借其低成本、高灵敏度的特性,在生物传感等方面有着不错的应用^[142]。最受关注的是阵列碳纳米管材料,2020 年,北京大学 Lijun Liu 等人^[148]利用维度自限制法 (Dimension limited self-alignment, DLSA) 首次实现高密度 (100~200 根/微米) 和高纯度 (半导体纯度

99.999 9%)的晶圆级高质量阵列碳纳米管制备,为碳纳米管材料在高性能集成电路的应用奠定了基础。

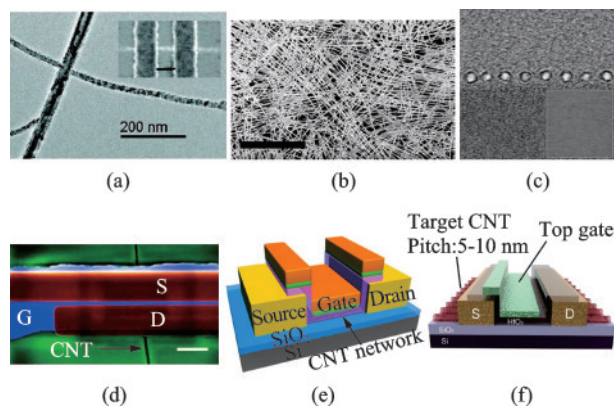


图8 不同种类碳纳米管材料和MOSFET: (a) 单根碳纳米管^[146]; (b) 网状碳纳米管^[149]; (c) 阵列碳纳米管^[150]; (d) 单管MOSFET^[151]; (e) 网状碳管MOSFET^[149]; (f) 阵列碳管MOSFET^[148]

Fig.8 Different kinds of carbon nanotube materials and MOSFETs: (a) Single carbon nanotube^[146]; (b) Network carbon nanotubes^[149]; (c) Aligned carbon nanotubes^[150]; (d) Single CNT MOSFET^[151]; (e) Network CNT MOSFET^[149]; (f) Aligned CNT MOSFET^[148]

3.2 碳纳米管射频器件研究进展

传统硅基材料随着尺寸不断缩减,受限于低迁移率和饱和速率,以及寄生效应越发严重,射频性能难以进一步提升,而III-V族材料凭借其高迁移率特点,在射频领域逐渐占据核心地位。但不论是GaAs、InP,还是SiC、GaN等新一代半导体材料,都难以实现对称的CMOS架构^[152-153],因此在高集成度应用上始终受限。碳纳米管凭借其超高载流子迁移率和饱和速率、大尺寸晶圆级制备,以及成功实现的CMOS架构,在射频领域受到越来越多的重视。2004年, Peter J. Burke^[154]根据碳纳米管本征物理参数,通过计算预测碳纳米管具有太赫兹(THz)的应用潜力,当栅长尺寸缩减至100 nm时,碳纳米管能够实现超过400 GHz的截止频率。

3.2.1 碳纳米管射频工艺

碳纳米管射频工艺的发展可以分为两个方面:阵列碳纳米管材料和器件加工工艺。早期由于碳纳米管材料制备工艺不太成熟,仍专注于提升半导体纯度和阵列密度。

2006年, Bethoux J-M等人^[139]基于溶液提纯的方法制备出碳纳米管薄膜,实现了10根/微米的碳管密度,并制备出首个碳纳米管射频晶体管,将栅

金属Al热氧化为 Al_2O_3 形成背栅介质,实现了8 GHz/10 GHz的 $f_T/f_{\max}$,这是首次利用溶液提纯的碳管薄膜制备出射频晶体管,充分印证了碳纳米管射频晶体管的可行性。一年后,该课题组^[140]通过在溶液提纯的基础上使用电泳(Dielectrophoresis, DEP)的方法进一步提纯碳管,实现了30 GHz的本征截止频率($f_{T-\text{int}}$)。2009年, L. Nougaret等人^[155]对电泳工艺进行提升,将碳纳米管薄膜中半导体性碳管纯度提升到99%,从而实现本征截止频率为80 GHz的碳纳米管MOSFET。

2007年, Seong Jun Kang等人^[156]通过CVD方法在石英衬底上生长出5根/微米的碳纳米管阵列,并在其上制备出4 μm 栅长的顶栅射频晶体管,实测电流截止频率达到0.5 GHz。CVD法制备的碳纳米管薄膜虽然阵列取向好,但是半导体管纯度较低,因此制备的碳管射频晶体管增益较差。直到2012年, Mathias Steiner等人^[157]利用电泳溶液自组装的方法将半导体纯度提升到99.6%,制备的100 nm栅长晶体管实测 $f_T/f_{\max}$ 达到7 GHz/15 GHz,去嵌后本征截止频率为153 GHz/30 GHz,这是碳管射频晶体管 $f_{T-\text{int}}$ 首次超过100 GHz,标志着碳纳米管实现了优异的高频特性。经过许多课题组的努力,早期阶段的碳纳米管射频晶体管通过不断优化碳纳米管半导体纯度,以及提升碳纳米管密度的方式,制备出优异高频性能的碳纳米管射频晶体管,使得碳纳米管在射频器件和电路方面的应用受到广泛关注。

2011年, 北京大学 Li Ding等人^[158]使用双层PMMA互溶曝光技术,开发出如图9(a)所示的U型栅技术,并将其应用于单根碳纳米管射频晶体管上,在栅电极和源漏接触电极处引入空气间隙来降低寄生电容,成功展示基于单根碳管的射频器件实际频率响应高达800 MHz。2012年, 南加州大学 Yuchi Che等人^[159]开发出如图9(b)所示的自对准T型栅工艺,并首次引入到碳管射频器件中,在溶液法制备的网络碳管薄膜上,实现了140 nm栅长下20 GHz/10 GHz的去嵌截止频率。该课题组通过不断优化阵列管薄膜质量进一步提升截止频率,在2016年, Yu Cao等人^[160]利用CVD生长的阵列管,通过DFES(Dose-controlled floating evaporative self-assembly)方法,在石英衬底上实现了40根/微米的碳管密度,并结合T型栅工艺实现了80 GHz/70 GHz的去嵌截止频率,本征截止频率达到100 GHz/70 GHz。随着射频晶体管栅工艺的不断优化,碳纳米管材料高载流子迁移率和低寄生电容的高频优势充分展现出来。

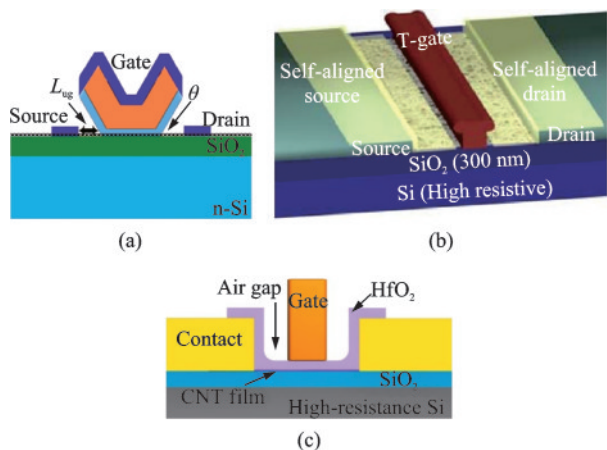


图9 不同碳纳米管射频 MOSFET 栅电极结构示意图: (a) U型栅结构^[158]; (b) T型栅结构^[159]; (c) 空气间隙结构^[161]

Fig.9 Schematic diagram of gate electrode structures of different carbon nanotube RF MOSFETs: (a) U-gate structure^[158]; (b) T-gate structure^[159]; (c) Air-gap structure^[161]

3.2.2 碳纳米管绝缘基底射频应用

相比于传统体材料以及二维材料,碳纳米管在射频领域一个突出优势就是基底选择性——传统体材料通常需要通过生长高质量单晶衬底并进行掺杂实现,而碳纳米管 DLSA 沉积和无掺杂 (Doping-free) 技术,使其能够直接沉积在任何绝缘基底上。2020 年,北京大学 Huiwen Shi 等人^[162]通过在 101.6 mm 石英衬底上制备阵列碳纳米管,并制备出 f_T/f_{max} 为 186 GHz/158 GHz 的高性能射频晶体管。绝缘基底能有效减小小寄生电容,充分发挥晶体管的高频性能,因此广泛用于射频高功率领域^[163]。而不论是传统的硅基材料,还是射频性能突出的 III-V 族材料,直接在绝缘基底上外延生长非常困难,生长出来的材料质量较差,缺陷较多,难以发挥绝缘基底的优势,而其他低维材料,例如石墨烯,需要通过转移才能应用于绝缘基底表面,然而转移所带来的损伤大大影响了材料的后续加工和应用。因此,碳纳米管优秀的机械性能和独特的制备方式,使得其在射频应用上有着更大的优势。

3.2.3 碳纳米管射频器件

碳纳米管作为一种独特的带隙随直径变化的半导体材料,小带隙碳纳米管与石墨烯相似,利用其双极性特点,在倍频器和混频器上有着许多应用^[136-137,164]。碳纳米管采用无掺杂方式,金属 Ti 功函数正好介于碳纳米管禁带中间,能够与碳纳米管形成良好的肖特基接触,因此 Ti 接触的碳纳米管晶体管有着非常对称的双极性特征。利用这一特点,

2011 年,北京大学的 Zhenxing Wang 等人^[164]制备出肖特基接触的碳纳米管双极性晶体管,通过在栅电极上施加 1 kHz 的交流信号,成功实现超过 0.15 dB 增益的 2 kHz 的输出信号,输出频谱纯度达到 95%。2012 年,通过进一步研究双极性碳纳米管晶体管的转移特性,Zhenxing Wang 等人^[136]通过调节栅电极的偏压,使晶体管工作于三个不同区域:当晶体管零偏时,器件工作于双极性区域,可以实现高效的倍频器应用;由于碳纳米管晶体管的明显饱和输出特性,当晶体管栅电压正/负偏时,器件工作于正向/反向线性放大区,利用这一特性成功制备出电压增益为 2 的放大器。这种利用同一器件实现三种不同功能的独特优势,来源于碳纳米管带隙管径依赖的双极性特点,为碳纳米管的射频应用提供了更多的可能性,有望在未来进一步提升碳纳米管射频晶体管的集成度。

超高的饱和速度和低寄生电容使得碳纳米管在射频放大器领域有着巨大的应用潜力。2019 年,北京大学 Donglai Zhong 等人^[165]利用 50 根/微米的网络碳纳米管薄膜,采用如图 9(c)所示的空气间隙栅结构,制备的碳纳米管射频晶体管开态电流达到 0.34 mA/ μ m,跨导达到 0.4 mS/ μ m,在 30 nm 栅长下实现了 103 GHz 的去嵌电流截止频率 f_T ,90 nm 栅长下实现 107 GHz 的去嵌功率增益截止频率 f_{max} ,这是首次碳纳米管射频晶体管的 f_{max} 超过 100 GHz,标志着碳纳米管晶体管在功率增益上有着很大的应用潜力。同年,Christopher Rutherglen 等人^[166]在直径 100 mm 的晶圆上制备出 4 700 多个射频晶体管,通过进一步改良碳管材料制备和器件结构,将半导体管纯度提升到 99.6%,密度达到 40~60 根/微米,所制备出的器件最高 f_{max} 达到 102 GHz,并首次在 1.5 GHz 下进行双音测试,获得 17.6 dBm 的输出三阶交调点 (OIP3) 以及 -4.2 dBm 的输出功率 1 dB 压缩点,首次展现出碳纳米管射频晶体管在功率放大和线性度上的应用。

2020 年北京大学的彭练矛—张志勇课题组的刘力俊等人在碳管材料上实现了重大突破^[148],通过使用维度自限制方法,将碳纳米管薄膜的半导体纯度提升至 99.999 9%,同时将碳管阵列的密度提升至 100 根/微米以上,达到理论预计的 THz 应用要求。同组的 Huiwen Shi 等人^[162]利用 120 根/微米密度的高质量阵列碳纳米管,在高阻硅衬底上,制备出开态电流 1.92 mA/ μ m、跨导 1.4 mS/ μ m 的高性能碳纳米管射频晶体管,本征截止频率达到 540 GHz/

306 GHz,首次将碳纳米管射频晶体管截止频率提升至 THz 频段,并在 K 波段(18 GHz)实现了 23.2 dB 增益的射频放大器,充分反映出碳纳米管在太赫兹等高频领域的应用能力。

3.2.4 碳纳米管射频器件未来展望

碳纳米管凭借超薄体和高载流子迁移率、高饱和速度的特点,理论预测拥有 THz 的工作潜力,而目前已经实现的 300 GHz 以上截止频率^[162]也充分印证了碳纳米管射频应用潜力。同时碳纳米管无掺杂技术和带隙管径依赖的特点,制备出的倍频器等应用电路使碳纳米管应用方向得到进一步扩展。此外,碳纳米管 CMOS 架构的实现^[145-146]使其相对于目前已有研究的新材料,在未来大规模集成和电路设计上有着更大的应用价值。

虽然碳纳米管射频器件目前有着不错的成果,但依旧存在许多问题制约着未来的发展:第一,碳纳米管大面积高质量材料的生长问题。虽然已有许多研究获得大尺寸晶圆级碳管材料,但同时实现大尺寸(>203.2 mm)、高纯度(>99.999 9%)、高密度(>200 根/微米)、高取向和以及低缺陷的碳纳米管材料依旧存在许多困难。第二,碳纳米管与高 k 栅介质界面质量的提升。目前碳纳米管 MOSFET 的界面态密度依旧较高(6.1×10^{11})^[167],如何进一步降低至 10^{11} 甚至 10^{10} 以下,对未来高频性能进一步提升和器件稳定性提升有非常重要的意义。第三,碳纳米管射频器件降低沟道区域电阻问题。由于射频器件通常采用先进的 T 型栅技术,因此在沟道区域存在一部分无栅电极控制的空气间隙区域,而碳纳米管无掺杂技术导致间隙区域碳纳米管处于高阻态,从而导致碳纳米管射频 MOSFET 整个沟道电阻较高,影响器件开态特性。因此如何实现间隙区碳纳米管低阻化(掺杂或者栅结构改进方法等)的同时,不对沟道区载流子引入过多散射,是未来碳纳米管射频器件进一步发展需要关注的。

4 结束语

随着“后摩尔时代”的到来,半导体领域新材料的研究迎来蓬勃发展,碳基材料丰富的同素异形体,涵盖三维金刚石、二维石墨烯以及准一维碳纳米管材料,凭借着优异的电学和稳定的物理化学性质,在射频电子器件方面有巨大的优势。金刚石由于超宽带隙特点,在高压、高温和大功率器件上有着本征材料优势;石墨烯由于超高载流子迁移率和

独特的零带隙特点,在高频和频率变换(倍频、混频等)器件上有着不错的应用;碳纳米管由于超高载流子迁移率和饱和速度,以及先进的 CMOS 架构,在高频器件上有着巨大的应用潜力。

但实现碳基技术进一步发展和产业化依旧存在许多挑战,在材料生长、器件制备和工艺优化等多方面均需要更进一步的研究。不过目前碳基射频电子器件所展现的优异性能,让我们相信,随着材料和工艺的发展,未来碳基器件在射频电子学上有着巨大应用价值。

参 考 文 献

- [1] Dang S P, Amin O, Shihada B, et al. What should 6G be?[J]. *Nature Electronics*, 2020, 3: 20-29.
- [2] Ponc  S, Li W B, Reichardt S, et al. First-principles calculations of charge carrier mobility and conductivity in bulk semiconductors and two-dimensional materials [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2020, 83 (3) : 036501.
- [3] Leuther A, Koch S, Tessmann A, et al. 20 nm metamorphic HEMT with 660 GHz f_r [C]. *IPRM 2011 - 23rd International Conference on Indium Phosphide and Related Materials*. Berlin: IEEE, 2011: 1-4.
- [4] Mei X, Yoshida W, Lange M, et al. First demonstration of amplification at 1 THz using 25-nm InP high electron mobility transistor process [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2015, 36(4): 327-329.
- [5] 王淑华. THz InP HEMT 和 HBT 技术的最新研究进展 [J]. *微纳电子技术*, 2018, 55(6): 381-387, 421.
- [6] Leong K M K H, Mei X B, Yoshida W, et al. A 0.85 THz low noise amplifier using InP HEMT transistors [J]. *IEEE Microwave & Wireless Components Letters*, 2015, 25(6): 397-399.
- [7] Kim J Y, Song H J, Ajito K, et al. InP HBT voltage controlled oscillator for 300-GHz-band wireless communications [C]. *2012 International SoC Design Conference (ISOCC)*. Jeju, Korea: IEEE, 2013: 262-265.
- [8] Ahi K. Review of GaN-based devices for terahertz operation [J]. *Optical Engineering*, 2017, 56(9): 1.
- [9] Ma C T, Gu Z H. Review on driving circuits for wide-bandgap semiconductor switching devices for mid to-high-power applications [J]. *Micromachines*, 2021, 12 (1): 65.
- [10] Roccaforte F, Fiorenza P, Greco G, et al. Emerging trends in wide band gap semiconductors (SiC and GaN) technology for power devices [J]. *Microelectronic Engineering*, 2018, 187-188: 66-67.
- [11] Franklin A D, Koswatta S O, Farmer D B, et al. Carbon nanotube complementary wrap-gate transistors [J].

- Nano Letters, 2013, 13(6): 2490-2495.
- [12] Hills G, Lau C, Wright A, et al. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors[J]. Nature, 2019, 572(7771): 595-602.
- [13] Cao Q. Carbon nanotube transistor technology for more-Moore scaling [J]. Nano Research, 2021, 14: 3051-3069.
- [14] Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Physical Properties of Carbon Nanotubes [M]. London: World Scientific, 1998: 272.
- [15] Liang Q, Yan C S, Meng Y, et al. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond [J]. Diamond and Related Materials, 2009, 18: 698-703.
- [16] Tsao J Y, Chowdhury S, Hollis M A, et al. Ultrawide-bandgap semiconductors: research opportunities and challenges [J]. Advanced Electronic Materials, 2018, 4: 1600501.
- [17] Zhang F Z, Yang K, Liu G J, et al. Recent advances on graphene: synthesis, properties and applications[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 160: 107051.
- [18] 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.
- [19] Cheng X H, Pan Z P, Fan C W, et al. Aligned carbon nanotube-based electronics on glass wafer [J]. Science Advances, 2024, 10(12): 1636.
- [20] Donato N, Rouger N, Pernot J, et al. Diamond power devices: state of the art, modelling, figures of merit and future perspective [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53(9): 093001.
- [21] Shikata S. Single crystal diamond wafers for high power electronics [J]. Diamond and Related Materials, 2016, 65: 168-175.
- [22] LI H D, Shen Y, Wen Y, et al. Band calculation and spectral analysis of diamond crystal [J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2023, 40(6): 899-916.
- [23] Kidalov S V, Shakhov F M. Thermal conductivity of diamond composites [J]. Materials, 2009, 2(4): 2467-2495.
- [24] Soman R, Malakoutian M, Shankar B, et al. Novel all-around diamond integration with GaN HEMTs demonstrating highly efficient device cooling [C]. 2022 International Electron Devices Meeting (IEDM). San Francisco: IEEE, 2022: 30.8.1-30.8.4.
- [25] Isberg J, Hammersberg J, Johansson E, et al. High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond [J]. Science, 297(5587): 1670-1672.
- [26] Traoré A, Koizumi S, Pernot J, et al. Effect of n- and p-type doping concentrations and compensation on the electrical properties of semiconducting diamond [J]. Physica Status Solidi, 2016, 213(8): 2036-2043.
- [27] Burns R C, Chumakov A I, Connell S H, et al. HPHT growth and X-ray characterization of high-quality type IIa diamond [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(36): 364224.
- [28] Chae K W, Baik Y J, Park J K, et al. The 8-inch free-standing CVD diamond wafer fabricated by DC-PACVD [J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(10): 1168-1171.
- [29] Schreck M, Roll H, Stritzker B. Diamond/Ir/SrTiO₃: a material combination for improved heteroepitaxial diamond films [J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(5): 650-652.
- [30] Kato H, Ogura M, Makino T, et al. N-type control of single-crystal diamond films by ultra-lightly phosphorus doping [J]. Applied Physics Letters, 2016, 109(14): 142102.
- [31] Butler J E, Geis M W, Krohn K E, et al. Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low boron doping [J]. Semiconductor Science & Technology, 2003, 18(3): S67.
- [32] Gabrysch M, Majdi S, Hallén A, et al. Compensation in boron-doped CVD diamond [J]. Physica Status Solidi, 2008, 205(9): 2190-2194.
- [33] Grotjohn T A, Tran D T, Yaran M K, et al. Heavy phosphorus doping by epitaxial growth on the (111) diamond surface [J]. Diamond & Related Materials, 2014, 44: 129-133.
- [34] Hoshino Y, Kato H, Makino T, et al. Electrical properties of lateral p-n junction diodes fabricated by selective growth of n⁺ diamond [J]. Physica Status Solidi, 2012, 209(9): 1761-1764.
- [35] Geis M W, Wade T C, Wuorio C H, et al. Progress toward diamond power field-effect transistors [J]. Physica Status Solidi, 2018, 215(22): 1800681.
- [36] Russell S, Sharabi S, Tallaire A, et al. RF operation of hydrogen-terminated diamond field effect transistors: a comparative study [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2015, 62(3): 751-756.
- [37] 马孟宇, 蔚翠, 何泽召, 等. 氢终端金刚石薄膜生长及其表面结构 [J]. 物理学报, 2024, 73(8): 088101.
- [38] Zhou C J, Wang J, Guo J C, et al. Radio frequency performance of hydrogenated diamond MOSFETs with alumina [J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(6): 063501.
- [39] Wang J J, He Z Z, Yu C, et al. Comparison of field-effect transistors on polycrystalline and single-crystal diamonds [J]. Diamond & Related Materials, 2016, 70: 114-117.
- [40] Yuan X L, Zheng Y T, Zhu X H, et al. Recent progress in diamond-based MOSFETs [J]. 矿物冶金与材料

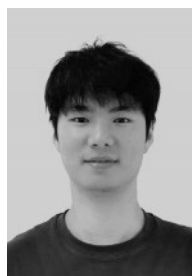
- 学报(英文版), 2019, 26(10): 1195-1205.
- [41] Hiraiwa A, Daicho A, Kurihara S, et al. Refractory two-dimensional hole gas on hydrogenated diamond surface[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(12): 124504.
- [42] Cédric M, Rouger N, Pernot J. Recent progress in deep-depletion diamond metal-oxide-semiconductor field-effect transistors[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54(23): 233002.
- [43] Gildenblat G S, Grot S A, Hatfield C W, et al. High-temperature thin-film diamond field-effect transistor fabricated using a selective growth method[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 1991, 12(2): 37-39.
- [44] Makoto A, Hiroshi K. Electric properties of metal/diamond interfaces utilizing hydrogen-terminated surfaces of homoepitaxial diamonds[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1994, 33(5B): L708.
- [45] Dresselhaus M S, Kalish R, Prins J F. Ion implantation in diamond, graphite and related materials[J]. *Physics Today*, 1993, 46(5): 65-65.
- [46] Umezawa H, Saito T, Tokuda N, et al. Leakage current analysis of diamond Schottky barrier diode[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(7): 1670.
- [47] Wade M, Muret P, Omnès F, et al. Technology and electrical properties of ohmic contacts and Schottky diodes on homoepitaxial layers grown on (100) diamond surfaces[J]. *Diamond & Related Materials*, 2006, 15(4): 614-617.
- [48] Ueda K, Kawamoto K, Asano H. High-temperature and high-voltage characteristics of Cu/diamond Schottky diodes[J]. *Diamond & Related Materials*, 2015, 57: 28-31.
- [49] Teraji T, Garino Y, Koide Y, et al. Low-leakage p-type diamond Schottky diodes prepared using vacuum ultraviolet light/ozone treatment[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(12): 3596.
- [50] Garino Y, Teraji T, Koizumi S, et al. P-type diamond Schottky diodes fabricated by vacuum ultraviolet light/ozone surface oxidation: comparison with diodes based on wet-chemical oxidation[J]. *Physica Status Solidi*, 2009, 206(9): 2082-2085.
- [51] Traore A, Muret P, Fiori A, et al. Zr/oxidized diamond interface for high power Schottky diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(5): 19.
- [52] Blank V D, Bormashov V S, Tarelkin S A, et al. Power high-voltage and fast response Schottky barrier diamond diodes[J]. *Diamond and Related Materials*, 2015, 57: 32-36.
- [53] Liu J W, Liao M Y, Imura M, et al. Electrical characteristics of hydrogen-terminated diamond metal-oxide-semiconductor with atomic layer deposited HfO_2 as gate dielectric[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(11): 1725.
- [54] Pham T T, Pernot J, Perez G, et al. Deep-depletion mode boron doped monocrystalline diamond metal oxide semiconductor field effect transistor[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2017, 38(11): 1571-1574.
- [55] Liu J W, Oosato H, Liao M Y, Koide Y. Enhancement-mode hydrogenated diamond metal-oxide-semiconductor field-effect transistors with Y_2O_3 oxide insulator grown by electron beam evaporator[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(20): 203502.
- [56] Liu J W, Liao M Y, Imura M, et al. Interfacial band configuration and electrical properties of $\text{LaAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{hydrogenated-diamond}$ metal-oxide-semiconductor field effect transistors[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(8): 084108.
- [57] Liu J W, Liao M Y, Imura M, et al. Low on-resistance diamond field effect transistor with high-k ZrO_2 as dielectric[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6395.
- [58] Zhang X, Matsumoto T, Yamasaki S, et al. Inversion-type p-channel diamond MOSFET issues[J]. Springer International Publishing, 2021, 36: 4688-4702.
- [59] Zhang X, Matsumoto T, Sakurai U, et al. Insight into $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B-doped diamond}$ interface states with high-temperature conductance method[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 117(9): 092104.
- [60] Sasama Y, Kageura T, Imura M, et al. High-mobility p-channel wide-bandgap transistors based on hydrogen-terminated diamond/hexagonal boron nitride heterostructures[J]. *Nature Electronics*, 2022, 5(1): 37-44.
- [61] Ueda K, Kasu M, Yamauchi Y, et al. Diamond FET using high-quality polycrystalline diamond with f_T of 45 GHz and f_{max} of 120 GHz[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2006, 27(7): 570-572.
- [62] Russell S, Sharabi S, Tallaire A, et al. RF operation of hydrogen-terminated diamond field effect transistors: a comparative study[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2015, 62(3): 751-756.
- [63] Yu C, Zhou C J, Guo J C, et al. RF performance of hydrogenated single crystal diamond MOSFETs[C]. 2019 IEEE International Conference on Electron Devices and Solid-state Circuits (EDSSC). Xi'an: IEEE, 2019: 1-3.
- [64] Yu C, He Z, Zhou C J, et al. High frequency hydrogen-terminated diamond MESFET with an f_{max} of 103 GHz[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 28(12): 102489.
- [65] Yu X X, Hu W X, Zhou J J, et al. 1 W/mm output power density for H-terminated diamond MOSFETs with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ bi-layer passivation at 2 GHz[J]. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2020,

- 9: 160-164.
- [66] Qiao B, Dai P F, Yu X X, et al. 2.1 W/mm output power density at 10 GHz for H-terminated diamond MOSFETs with 111-oriented surface [J]. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2023, 12: 51-55.
- [67] Kawarada H, Yamada T, Xu D, et al. Diamond MOSFETs using 2D hole gas with 1 700 V breakdown voltage[C]. 2016 28th International Symposium on Power Semiconductor Devices and ICs (ISPSD). Prague, Czech Republic: IEEE, 2016: 483-486.
- [68] Kitabayashi Y, Kudo T, Tsuboi H, et al. Normally-off C—H diamond MOSFETs with partial C—O channel achieving 2-kV breakdown voltage[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2017, 38(3): 363-366.
- [69] 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.
- [70] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6): 2396-2399.
- [71] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902.
- [72] Gao E L, Lin S Z, Qin Z, et al. Mechanical exfoliation of two-dimensional materials[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2018, 115: 248-262.
- [73] Jayasena B, Reddy C D, Subbiah S. Separation, folding and shearing of graphene layers during wedge-based mechanical exfoliation[J]. *Nano-technology*, 2013, 24(20): 205301.
- [74] Hernández Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3: 563-568.
- [75] Michael S. Selling graphene by the ton[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4: 612-614.
- [76] Su C Y, Lu A Y, Xu Y P, et al. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(3): 2332-2339.
- [77] Shi P C, Guo J P, Liang X, et al. Large-scale production of high-quality graphene sheets by a non-electrified electrochemical exfoliation method [J]. *Carbon*, 2018: 507-513.
- [78] Hong B H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes[J]. *Nature*, 2009, 457(7230): 706-710.
- [79] Young K T, Smith C, Krentz T M, et al. Graphene synthesized by chemical vapor deposition as a hydrogen isotope permeation barrier [J]. *Carbon*, 2021, 176: 106-117.
- [80] Thanh T D, Balamurugan J, Lee S H, et al. Novel porous gold-palladium nanoalloy network-supported graphene as an advanced catalyst for non-enzymatic hydrogen peroxide sensing[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2016, 815: 669-678.
- [81] Seah C M, Chai S P, Mohamed A R. Mechanisms of graphene growth by chemical vapor deposition on transition metals[J]. *Carbon*, 2014, 70: 1-21.
- [82] Berger C, Song Z M, Li T B, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(52): 19912-19916.
- [83] Xu X, Zhang Z, Dong J, et al. Ultrafast epitaxial growth of metre-sized single-crystal graphene on industrial Cu foil[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(15): 1074-1080.
- [84] Pham T T, Huynh T H, Do Q H, et al. Optimum reproduction and characterization of graphene on copper foils by low pressure chemical vapor deposition[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2019, 224: 286-292.
- [85] Shen B, Huang Z, Ji Z, et al. Bilayer graphene film synthesized by hot filament chemical vapor deposition as a nanoscale solid lubricant [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 380(3): 125061.
- [86] Cai S, Chen X, Liu P, et al. Fabrication of three-dimensional graphene/Cu-Ag composites by in situ chemical vapor deposition and their properties[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(6414): 2248-2255.
- [87] Tian M, Hu B, Yang H, et al. Wafer scale mapping and statistical analysis of radio frequency characteristics in highly uniform CVD graphene transistors [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(4): 1800711.
- [88] Barone V, Hod O, Scuseria G E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(12): 2748-2754.
- [89] Li X L, Wang X R, Zhang L, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors [J]. *Science*, 2008, 319(5867): 1229-1232.
- [90] Castro E V, Novoselov K S, Morozov S V, et al. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(21): 216802.
- [91] Zhang Y B, Tang T T, Girit C, et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene[J]. *Nature*, 2009, 459: 820-823.
- [92] Zhou S Y, Gweon G H, Fedorov A V, et al. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 770-775.
- [93] Xia F N, Farmer D B, Lin Y M, et al. Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large

- transport band gap at room temperature[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2): 715-718.
- [94] Rao C N R, Gopalakrishnan K, Govindaraj A. Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements[J]. *Nano Today*, 2014, 9(3): 324-343.
- [95] Panchakarla L S, Subrahmanyam K S, Saha S K, et al. Synthesis, structure and properties of boron- and nitrogen-doped graphene[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(46): 4726-4730.
- [96] Mou Z, Chen X, Du Y, et al. Forming mechanism of nitrogen doped graphene prepared by thermal solid-state reaction of graphite oxide and urea[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(5): 1704-1710.
- [97] Gopalakrishnan K, Moses K, Govindaraj A, et al. Supercapacitors based on nitrogen-doped reduced graphene oxide and borocarbonitrides [J]. *Solid State Communications*, 2013, 175-176: 43-50.
- [98] Sheng Z H, Gao H L, Bao W J, et al. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(2): 390-395.
- [99] Zuo Z, Jiang Z, Manthiram A. Porous B-doped graphene inspired by fried-ice for supercapacitors and metal-free catalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(43): 13476-13483.
- [100] Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, et al. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 1752-1758.
- [101] Cattelan M, Agnoli S, Favaro M, et al. Microscopic view on a chemical vapor deposition route to boron-doped graphene nanostructures[J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society*, 2013, 25(9): 1490-1495.
- [102] Jeong H M, Lee J W, Shin W H, et al. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(6): 2472-2477.
- [103] Zhang X, Shao Z, Zhang X, et al. Surface charge transfer doping of low-dimensional nanostructures toward high-performance nanodevices [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(47): 10409-10442.
- [104] Chen L, Wang L, Shuai Z, et al. Energy level alignment and charge carrier mobility in noncovalently functionalized graphene [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(13): 2158-2165.
- [105] Parret R, Paillet M, Huntzinger J R, et al. In situ Raman probing of graphene over a broad doping range upon rubidium vapor exposure[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 165-173.
- [106] Szafraneck B N, Schall D, Otto M, et al. High on/off ratios in bilayer graphene field effect transistors realized by surface dopants[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(7): 2640-2643.
- [107] Huh S, Park J, Kim K S, et al. Selective n-type doping of graphene by photo-patterned gold nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3639-3644.
- [108] Wu Y, Farmer D B, Xia F, et al. Graphene electronics: materials, devices, and circuits[J]. *Proceedings of the IEEE*, 2013, 101(7): 1620-1637.
- [109] Meric I, Baklitskaya N, Kim P, et al. RF performance of top-gated, zero-bandgap graphene field-effect transistors [C]. 2008 IEEE International Electron Devices Meeting. San Francisco: IEEE, 2008: 1-4.
- [110] Liao L, Lin Y C, Bao M Q, et al. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate [J]. *Nature*, 2010, 467(7313): 305-308.
- [111] 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.
- [112] Cheng R, Bai J, Liao L, et al. High-frequency self-aligned graphene transistors with transferred gate stacks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, 109(29): 11588-11592.
- [113] 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(21): 247-259.
- [114] Peng P, Tian Z, Li M, et al. Frequency multiplier based on back-gated graphene FETs with M-shaped resistance characteristics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(6): 064503.
- [115] Cheng C T, Huang B J, Mao X R, et al. A graphene based frequency quadrupler [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 46605.
- [116] Habibpour O, Cherednichenko S, Vukusic J, et al. A subharmonic graphene FET mixer [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2011, 33(1): 71-73.
- [117] Habibpour O, Simon He Z X, Strupinski W, et al. A W-band MMIC resistive mixer based on epitaxial graphene FET [J]. *IEEE Microwave & Wireless Components Letters*, 2017, 27(2): 168-170.
- [118] Tian M, Li X, Gao Q, et al. Improvement of conversion loss of resistive mixers using bernal-stacked bilayer graphene [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2019, 40(2): 325-328.
- [119] Gao Q, Li X, Tian M, et al. Short-channel graphene mixer with high linearity [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2017, 38(8): 1168-1171.
- [120] Medina-Rull A, Pasadas F, Marin E G, et al. A graphene field-effect transistor based analogue phase shifter for high-frequency applications [J]. *IEEE Access*, 2021, 8: 209055-209063.

- [121] Li J Q, Mao X R, Gu X W, et al. Phase shift induced by gate-controlled quantum capacitance in graphene FET[J]. IEEE Electron Device Letters, 2021, 42(4): 601-604.
- [122] Wang H, Nezich D, Kong J, et al. Graphene frequency multipliers[J]. IEEE Electron Device Letters, 2009, 30(5): 547-549.
- [123] Liang Y R, Liang X L, Zhang Z Y, et al. High mobility flexible graphene field-effect transistors and ambipolar radio-frequency circuits [J]. Nanoscale, 2015, 7(25): 10954-10962.
- [124] Wang H, Hsu A, Wu J, et al. Graphene-based ambipolar RF mixers [J]. IEEE Electron Device Letters, 2010, 31(9): 906-908.
- [125] Andersson M A, Zhang Y, Stake J. A 185-215-GHz subharmonic resistive graphene FET integrated mixer on silicon[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2016, 65(1): 165-172.
- [126] Wu Y, Zou X M, Sun M L, et al. 200 GHz maximum oscillation frequency in CVD graphene radio frequency transistors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(39): 25645-25649.
- [127] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [128] Koswatta S O, Valdes-Garcia A, Steiner M B, et al. Ultimate RF performance potential of carbon electronics [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory & Techniques, 2011, 59(10): 2739-2750.
- [129] Zhang P P, Qiu C G, Zhang Z Y, et al. Performance projections for ballistic carbon nanotube FinFET at circuit level[J]. Nano Research, 2016, 9: 1785-1794.
- [130] Cardenas J A, Andrews J B, Noyce S G, et al. Carbon nanotube electronics for IoT sensors[J]. Nano Futures, 2019, 4(1): 012001.
- [131] Avouris P, Chen J. Nanotube electronics and optoelectronics[J]. Materials Today, 2006, 9(10): 46-54.
- [132] Burghard M, Klauk H, Kern K. Carbon-based field-effect transistors for nanoelectronics [J]. Advanced Materials, 2010, 21(25-26): 2586-2600.
- [133] Rutherglen C, Jain D, Burke P. Nanotube electronics for radiofrequency applications [J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(12): 811-819.
- [134] Sinitskii A, Fursina A A, Kosynkin D V, et al. Electronic transport in monolayer graphene nanoribbons produced by chemical unzipping of carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(25): 253108.
- [135] Tang D M, Erohin S V, Kvashnin D G, et al. Semiconductor nanochannels in metallic carbon nanotubes by thermomechanical chirality alteration [J]. Science, 2021, 374(6575): 1616-1620.
- [136] Wang Z, Zhang Z, Zhong H, et al. Carbon nanotube based multifunctional ambipolar transistors for AC applications [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(4): 446-450.
- [137] Wang Z, Liang S, Zhang Z, et al. Scalable fabrication of ambipolar transistors and radio-frequency circuits using aligned carbon nanotube arrays[J]. Advanced Materials, 2014, 26(4): 645-652.
- [138] Lin Y, Cao Y, Ding S, et al. Scaling aligned carbon nanotube transistors to a sub-10 nm node [J]. Nature Electronics, 2023, 6(7): 506-515.
- [139] Bethoux J M, Happy H, Dambrine G, et al. An 8-GHz f_t carbon nanotube field-effect transistor for gigahertz range applications [J]. IEEE Electron Device Letters, 2006, 27(8): 681-683.
- [140] Louarn A L, Kapche F, Bethoux J M, et al. Intrinsic current gain cutoff frequency of 30 GHz with carbon nanotube transistors [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(23): 233108.
- [141] Zhang H, Xiang L, Yang Y J, et al. High-performance carbon nanotube complementary electronics and integrated sensor systems on ultrathin plastic foil[J]. ACS Nano, 2018, 12(3): 2773-2779.
- [142] Liang Y, Xiao M, Wu D, et al. Wafer-scale uniform carbon nanotube transistors for ultrasensitive and label-free detection of disease biomarkers [J]. ACS Nano, 2020, 14(7): 8866-8874.
- [143] Zhu M, Xiao H S, Yan G, et al. Radiation-hardened and repairable integrated circuits based on carbon nanotube transistors with ion gel gates[J]. Nature Electronics, 2020, 3: 622-629.
- [144] Fan C W, Cheng X H, Xu L, et al. Monolithic three-dimensional integration of aligned carbon nanotube transistors for high-performance integrated circuits[J]. InfoMat, 2023, 5(7): e12420.
- [145] Javey A, Guo J, Wang Q, et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors [J]. Nature, 2003, 424(6949): 654-657.
- [146] Zhang Z, Liang X, Wang S, et al. Doping-free fabrication of carbon nanotube based ballistic CMOS devices and circuits [J]. Nano Letters, 2007, 7(12): 3603-3607.
- [147] Yang Y, Ding L, Han J, et al. High-performance complementary transistors and medium-scale integrated circuits based on carbon nanotube thin films[J]. ACS Nano, 2017, 11(4): 4124-4132.
- [148] Liu L, Han J, Xu L, et al. Aligned, high-density semiconducting carbon nanotube arrays for high-performance electronics[J]. Science, 2020, 368(6493): 850-856.
- [149] Zhong D, Zhao C, Liu L, et al. Continuous adjustment of threshold voltage in carbon nanotube field-effect transistors through gate engineering [J]. Applied Physics

- Letters, 2018, 112(15): 153109.
- [150] Lin Y X, Cao Y, Ding S J, et al. Scaling aligned carbon nanotube transistors to a sub-10 nm node[J]. Nature Electronics, 2023, 6: 506-515.
- [151] Zhang Z, Wang S, Ding L, et al. Self-aligned ballistic n-type single-walled carbon nanotube field-effect transistors with adjustable threshold voltage [J]. Nano Letters, 2008, 8(11): 3696-3701.
- [152] Sun R Z, Lai J X, Chen W J, et al. GaN power integration for high frequency and high efficiency power applications: a review [J]. IEEE Access, 2020, 8: 15529-15542.
- [153] Pengelly R S. A review of GaN on SiC high electron-mobility power transistors and MMICs [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory & Techniques, 2012, 60(6): 1764-1783.
- [154] Burke P J. AC performance of nanoelectronics: towards a ballistic THz nanotube transistor[J]. Solid State Electronics, 2004, 48(10-11): 1981-1986.
- [155] Nougaret L, Happy H, Dambrine G, et al. 80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes[J]. Applied Physics Letters, 2009; 94 (24): 243505
- [156] Kang S J, Kocabas C, Ozel T, et al. High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes[J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(4): 230-236.
- [157] Steiner M, Engel M, Lin Y M, et al. High-frequency performance of scaled carbon nanotube array field-effect transistors[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(5): 053123.
- [158] Ding L, Wang Z, Pei T, et al. Self-aligned U-gate carbon nanotube field-effect transistor with extremely small parasitic capacitance and drain-induced barrier lowering [J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 2512-2519.
- [159] Che Y, Badmaev A, Jooyaie A, et al. Self-aligned T-gate high-purity semiconducting carbon nanotube RF transistors operated in quasi-ballistic transport and quantum capacitance regime [J]. American Chemical Society, 2012, 6(8): 6936-6943.
- [160] Cao Y, Brady G J, Gui H, et al. Radio frequency transistors using aligned semiconducting carbon nanotubes with current-gain cutoff frequency and maximum oscillation frequency simultaneously greater than 70 GHz[J]. ACS Nano, 2016, 10(7): 6782-6790.
- [161] Zhong D L, Zhang Z Y, Ding L, et al. Gigahertz integrated circuits based on carbon nanotube films[J]. Nature Electronics, 2018, 1: 40-45.
- [162] Shi H W, Ding L, Zhong D H, et al. Radiofrequency transistors based on aligned carbon nanotube arrays[J]. Nature Electronics, 2021, 4: 405-415.
- [163] Francis D, Kuball M. 14-GaN-on-diamond Materials and Device Technology: A Review [M]. United States: Elsevier Ltd, 2022: 295-331.
- [164] Wang Z X, Ding L, Pei T, et al. Large signal operation of small band-gap carbon nanotube-based ambipolar transistor: a high-performance frequency doubler [J]. Nano Letters, 2010, 10(9): 3648-3655.
- [165] Zhong D, Shi H, Ding L, et al. Carbon nanotube film-based radio frequency transistors with maximum oscillation frequency above 100 GHz[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(45): 42496-42503.
- [166] Rutherglen C, Kane A A, Marsh P F, et al. Wafer-scalable, aligned carbon nanotube transistors operating at frequencies of over 100 GHz[J]. Nature Electronics, 2019, 2(11): 530-539.
- [167] Liu Y, Ding S, Li W, et al. Interface states in gate stack of carbon nanotube array transistors[J]. ACS Nano, 2024, 18(29): 19086-19098.



潘梓澎(PAN Zipeng) 男,1999年生,湖北孝感人,北京大学电子学院在读博士,研究方向为碳纳米管射频晶体管制备。



丁力(DING Li) 男,1984年生,江苏扬州人,北京大学电子学院研究员。针对碳基电子技术存在的主要问题,从晶体管、集成电路到系统集成等三个方面开展研究,部分成果获得2016年国家自然科学二等奖(3/5),2013年教育部自然科学一等奖(5/8),2021年半导体十大进展提名,2019年中国电子学会十佳优秀科技论文和2012年北京市优秀博士学位论文等。主持科研项目共12项,包括国家重点研发项目课题等。在Nature Electronics和Science Advances等期刊发表SCI论文约50篇,SCI引用约2500次,h因子为29。研究成果被Nature、Chemical Review等顶级期刊和综述正面引用。