

DOI: 10.13208/j.electrochem.140912

Artical ID:1006-3471(2015)02-0167-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(2): 167-171

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 液栅型石墨烯场效应管的缓冲液浓度和 pH 响应特性

杜晓薇<sup>1,2</sup>, 成 霁<sup>1,2</sup>, 郭 慧<sup>1</sup>, 金庆辉<sup>1\*</sup>, 赵建龙<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所传感技术联合国家重点实验室, 上海 200050;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 本文使用化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 石墨烯制作了高灵敏度、低噪声的液栅型石墨烯场效应管 (Solution-Gated Graphene Field Effect Transistors, SGFETs), 并测试了该器件对磷酸盐缓冲液 (Phosphate Buffered Saline, PBS) 浓度和 pH 的响应特性. 随缓冲液浓度的增大, SGFETs 转移特性曲线的最小电导点向左偏移, 偏移量与溶液浓度的自然对数呈线性关系. 随 pH 的增大, 其最小电导点向右偏移, 偏移量与溶液 pH 呈线性关系. 该响应特性对石墨烯生化传感器排除外界影响因素有一定的指导作用.

**关键词:** 化学气相沉积石墨烯; 液栅型石墨烯场效应管; 缓冲液浓度和 pH

**中图分类号:** O647

**文献标识码:** A

石墨烯是碳原子以  $sp^2$  杂化方式形成的二维层状结构, 具有极好的机械<sup>[1]</sup>、电子<sup>[2]</sup>和电化学特性<sup>[3]</sup>, 近年来已得到广泛应用<sup>[4]</sup>. 研究者据此特性研制出多种生化传感器件, 并已用于乙酰胆碱<sup>[5]</sup>、丁酸戊酯<sup>[6]</sup>、细菌<sup>[7]</sup>、DNA<sup>[7]</sup>、 $NH_3$ <sup>[8]</sup>和其他生化物质的检测. 然而, 石墨烯的敏感特性使这类传感器对很多外界因素均有响应, 因此, 了解并排除其干扰将使其检测更有实用意义.

最近, SGFETs pH 传感器的应用<sup>[5, 9-12]</sup>证实了石墨烯对 pH 的敏感性. 随 pH 的增大, SGFETs 的转移特性曲线最小电导点  $U_{Dirac}$  会向右偏移. Chen 等<sup>[13]</sup>曾报道 SGFETs 对浓度的响应, 随溶液浓度增大, SGFETs 的最小电导点将向左偏移. 石墨烯场效应 (GFET) 的最小电导点发生偏移是由石墨烯掺杂引起的<sup>[14]</sup>, 由于带电杂质的散射作用, 掺杂为正离子 (负离子) 时, 通常会向负方向 (正方向) 偏移. SGFETs 以电解液作为 GFET 的栅极, 石墨烯-电解液界面形成量子电容和双电层电容的串联结构<sup>[15]</sup>, 溶液和石墨烯将共同决定器件的响应.

文中利用 CVD 石墨烯制得了高灵敏度与低

噪声的 SGFETs. 与机械剥落石墨烯和外延石墨烯相比, 其成本低廉且缺陷少于还原氧化石墨烯, 并实现了 PBS 缓冲液 pH 和浓度的检测, 分析了 PBS 溶液中石墨烯的 pH 和浓度的响应特性, 解释了 pH 和浓度的变化对石墨烯-电解液界面的表面电势和石墨烯有效掺杂浓度的影响.

## 1 实验

### 1.1 器件制作

测量装置如图 1A 所示. 用剥离技术 (Lift-Off) 使 Ti(10 nm)/Au(50 nm) 电极图形化于  $SiO_2$  (300 nm)/Si 基底上. 购买于南京吉仓的预制铜基石墨烯膜表面有一层聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly(methyl-methacrylate), PMMA) 保护层. 石墨烯转移时, 先用  $0.04\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  过硫酸铵 ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) 溶液刻蚀铜基底. 待石墨烯变为透明 (约 2~4 h), 用蒸馏水清洗 3~5 次, 再转移至 Ti/Au 电极的漏源处. 然后将基片浸于 50 °C 丙酮 4~6 h 除去 PMMA, 用氧等离子刻蚀出石墨烯沟道. 而后将 10  $\mu\text{m}$  厚聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 旋涂于基片上, 用平板印刷术暴露出石墨烯与电解质接触的窗口. 图 1A 中插图为

收稿日期: 2014-09-12, 修订日期: 2014-10-30 \* 通讯作者, Tel: (86-21)62511070-8703, E-mail: jinqh@mail.sim.ac.cn

国家科技支撑计划项目 (No. 2012BAK08B05)、国家 863 计划项目 (No. SS2014AA06A506)、中科院国际合作项目 (No. GJHZ-1306) 和江苏省科技项目 (No. BE2012049) 资助

SGFETs 在显微镜下的照片. 一塑料圈被聚二甲硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 固定于 SGFETs 器件的位置处, 可盛放电解质. 图 1B 为  $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$  基底上石墨烯的拉曼光谱, 2D 峰与 G 峰的强度比值( $I_{2D}/I_G = 1.33$ )大于 1, 可视为石墨烯为单层, 而 D 峰强度相对较低, 说明石墨烯转移后的质量较好.

实验用了两种尺寸的液栅型石墨烯场效应管: SGFET<sub>1</sub>(门电压调控区域长  $60 \mu\text{m} \times$  宽  $30 \mu\text{m}$ ), 检测浓度; SGFET<sub>2</sub> (门电压调控区域长  $60 \mu\text{m} \times$  宽  $70 \mu\text{m}$ ), 检测 pH.

## 1.2 测试条件

使用 Ag/AgCl 参比电极, 波形发生器(安捷伦 33210A 10 MHz)施加门电压  $U_g$ , 皮可安培计/电压源(吉时利 6487)施加漏源偏置电压  $U_{ds}$  和测量漏源偏置电流  $I_{ds}$ .  $U_g$  和  $U_{ds}$  值的调节、 $I_{ds}$  的储存均可通过 Labview 程序(Labview 2010, 美国)完成, 测量时  $U_{ds}$  为 100 mV.

浓度测量: 不同浓度的 PBS 由  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  PBS 先稀释再调整 pH 值为 7.

pH 测量: PBS 浓度为  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 不同的 pH 值由 HCl 和 NaOH 调节, 由 PHS-3C pH 计(上海精科)测量.

## 1.3 SGFETs 的灵敏度与噪声

据  $\sigma_{U_g} = \sigma_{I_{ds}}/g$  计算可得 SGFETs 噪声, 式中  $\sigma_{U_g}$  门电压噪声,  $\sigma_{I_{ds}}$  门电压  $U_g$  下漏源电流  $I_{ds}$  的均方差,  $g$  门电压  $U_g$  下的跨导. SGFETs 的跨导和门电压噪声如图 2 所示. 跨导表征器件的灵敏性由  $g = (\partial I_{ds}/\partial U_g)_{U_{ds}}$  求得. SGFET<sub>1</sub> 和 SGFET<sub>2</sub> 最高跨导分别

为  $62.45 \mu\text{S}$  ( $U_g = 70 \text{ mV}$ ) 和  $277.99 \mu\text{S}$  ( $U_g = -10 \text{ mV}$ ), 最低噪声分别为  $152.27 \mu\text{V}$  ( $U_g = 150 \text{ mV}$ ) 和  $10.32 \mu\text{V}$  ( $U_g = 60 \text{ mV}$ ). 两者的跨导均远高于文献<sup>[11-12]</sup>. 从图 2 可以看出, 在器件灵敏度峰值处, 噪声低谷处, 更利于检测. 此外, SGFET<sub>2</sub> 性能明显优于 SGFET<sub>1</sub>, SGFETs 的沟道宽度略大于长度有利于制作出更佳器件.

## 2 结果与讨论

### 2.1 浓度的测量

如图 3A 所示, 随溶液浓度增大, 其最小电导点  $U_{\text{Dirac}}$  向左移动. 设 PBS 溶液浓度为  $C$ , 图 3B 据 3 次重复实验结果给出了  $U_{\text{Dirac}}-C$  曲线. 经线性拟合,  $U_{\text{Dirac}} = 507.87 - 41.3 \lg C$  ( $U_{\text{Dirac}}$ , mV;  $C$ ,  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 灵敏度为  $-41.3 \text{ mV} \cdot (\text{decade})^{-1}$ , 浓度与最小电导点处成反相关.

### 2.2 pH 的测量

PBS 溶液的 pH 缓冲范围约为 5.8 ~ 8.0, 实际观察于 pH 4 ~ 8 区间. 如图 4A 所示, 随 pH 增大, 最小电导点向右移动. 图 4B 为据 3 次重复实验得出的  $U_{\text{Dirac}}-\text{pH}$  曲线. 该曲线经线性拟合得  $U_{\text{Dirac}} = 44.78 + 27.66 \text{ pH}$ , 灵敏度为  $27.66 \text{ mV} \cdot \text{pH}^{-1}$ . 浓度和 pH 测量灵敏度均在几十毫伏数量级. 当 pH 大于 8 时, 最小电导点仍继续向右偏移, 但趋势逐渐饱和.

SGFETs 在跨导峰值处噪声很低, 调控  $U_g$  可使 SGFETs 置于跨导最高处, 其 pH 和浓度的变化将引起石墨烯中载流子浓度的变化, 故漏源电流的变化同样也可反映出溶液 pH 或浓度的变化. 图 5 为  $U_g$  分别处于 -10 mV 和 10 mV 时, PBS 溶液在不同 pH 时对应的  $I_{ds}$ . 对每一 pH 值, 检测时间为

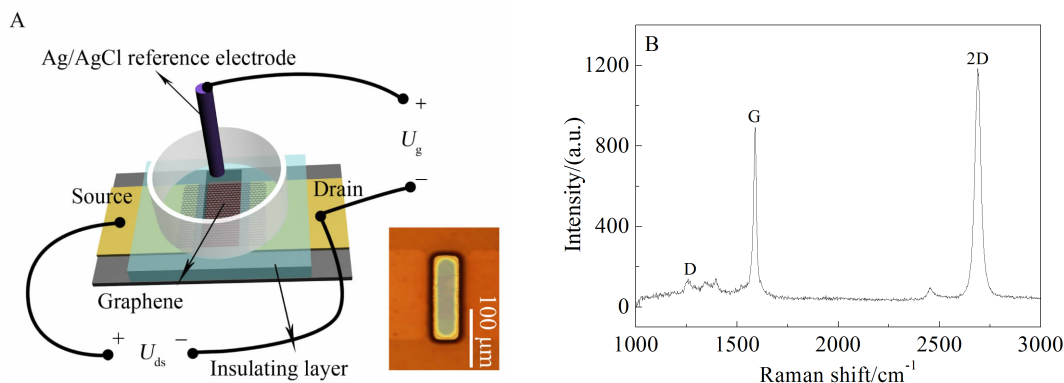
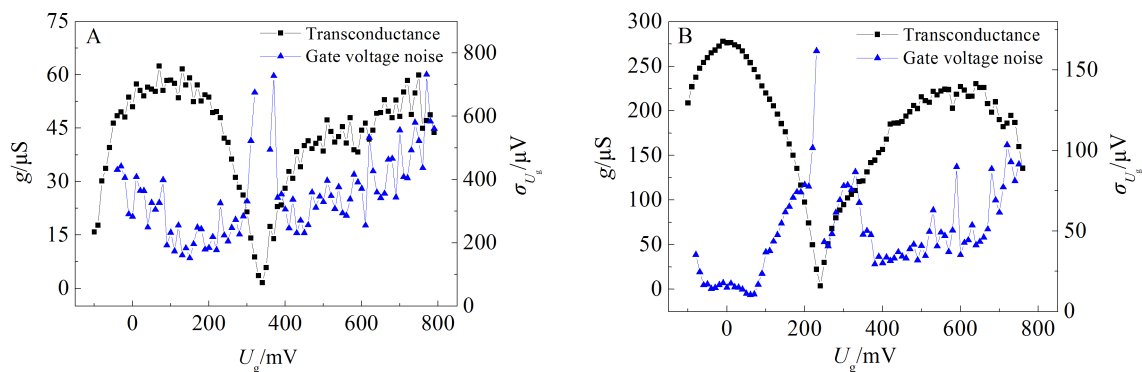
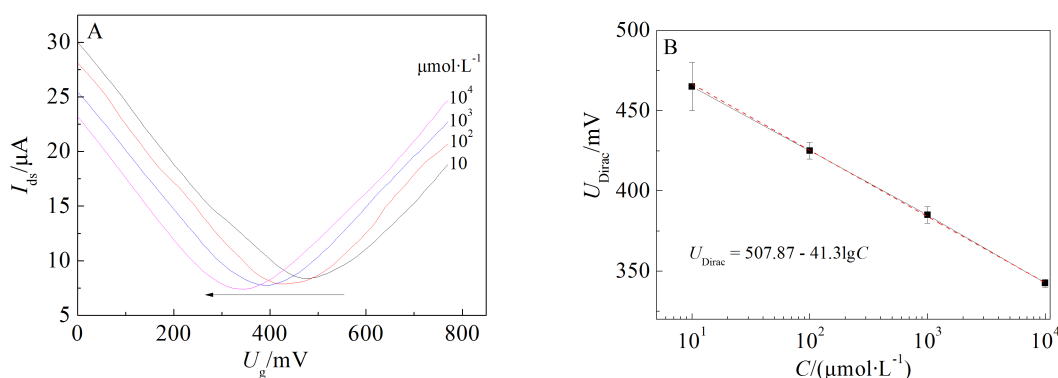


图 1 A. SGFET 示意图(右下角插图 SGFET 显微镜照片); B. 石墨烯的拉曼光谱

Fig. 1 A. Schematic illustration of SGFET(the right bottom inset is the optical image of a SGFET); B. Raman spectrum of graphene

图 2 SGFETs 的灵敏度和门电压噪声 A. SGFET<sub>1</sub>; B. SGFET<sub>2</sub>Fig. 2 Sensitivity and gate voltage noise of SGFETs A. SGFET<sub>1</sub>; B. SGFET<sub>2</sub>图 3 A. SGFET<sub>1</sub> 的  $C$ -转移特性曲线(箭头指示浓度增大方向,随浓度增大,最小电导点向左偏移); B.  $U_{\text{Dirac}}-C$  曲线(虚线为拟合线)Fig. 3 A.  $C$ -transfer characteristic curves of SGFET<sub>1</sub> (the arrow indicates the direction of increasing concentration, the minimum conductance point shifts to left with increasing concentration); B.  $U_{\text{Dirac}}-C$  curve (the dashed line is the fitting line)

10 min,  $I_{\text{ds}}$  标准偏差在 0.005 ~ 0.013  $\mu\text{A}$  范围,与  $I_{\text{ds}}$  本身相比可以忽略. 图 5 中两条曲线在 pH 4 ~ 8 区间有很好的线性关系. 当  $U_{\text{g}} = -10 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{ds}} = 18.98 + 5.52\text{pH}$  ( $I_{\text{ds}}, \mu\text{A}$ ),  $U_{\text{g}} = 10 \text{ mV}$ ,  $I_{\text{ds}} = 14.50 + 5.39\text{pH}$ , 两者灵敏度分别为  $5.52 \mu\text{A} \cdot \text{pH}^{-1}$  和  $5.39 \mu\text{A} \cdot \text{pH}^{-1}$ . 设  $I_{\text{ds}}$  可识别的最小变化程度 0.013  $\mu\text{A}$ , 则可检测出的最小 pH 变化约 0.003, 对比于测量转移特性曲线的  $U_{\text{Dirac}}$  波动,  $I_{\text{ds}}$  检测指标有更高的分辨率.

### 2.3 理论解释

上述检测中  $U_{\text{Dirac}}$  均大于 0, 即石墨烯为 p 型掺杂. 由于 PI 需要在 350  $^{\circ}\text{C}$  的氢氟混合气环境下固化 40 min, 以除去石墨烯上表面吸附的杂质, 所以石墨烯掺杂的诱因主要是石墨烯与  $\text{SiO}_2$  衬底之间的负离子. 此外, 一些中性分子(如水分子)也可以引起石墨烯的 p 型掺杂<sup>[16-17]</sup>. 石墨烯系单原子层厚度(理论估计  $\sim 0.335 \text{ nm}$ <sup>[18]</sup>)小于托马斯-费米屏蔽

长度 (Thomas-Fermi Screening Length,  $\sim 30 \text{ nm}$ )<sup>[19]</sup>, 故石墨烯不足以屏蔽衬底与石墨烯之间的负电荷杂质, 这些负电荷可感应溶液的正离子, 使石墨烯表面聚集正离子. 当溶液浓度  $C$  增大, 石墨烯表面净正电荷密度也增大<sup>[19]</sup>. 净正电荷密度增大就会屏蔽一部分负电荷杂质, 使石墨烯有效 p 型掺杂浓度减小. 据一价电解液的格雷厄姆(Grahame)方程<sup>[20]</sup>可得溶液浓度与表面电势的幅值成反比, 故溶液浓度的增加也导致门电压在电解液的压降减少. 这两者的协同作用使  $U_{\text{Dirac}}$  左移. 溶液为酸性时, pH 值减小, 石墨烯表面  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度增大, 部分补偿了石墨烯下层的负电荷杂质, 使石墨烯有效 p 型掺杂浓度减小, 最小电导点随 pH 增大向右移动. 同理, 溶液为碱性时, pH 值增大, 石墨烯表面  $\text{OH}^-$  浓度越大, 使石墨烯有效 p 型掺杂浓度变大, 最小电导点随 pH 增大而右移. 当  $\text{OH}^-$  吸附位点饱和时,  $U_{\text{Dirac}}$

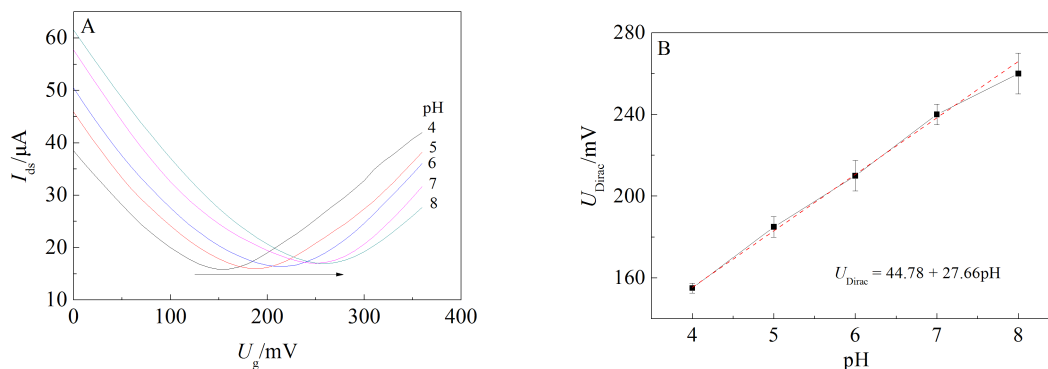


图 4 A. SGFET<sub>2</sub> 的 pH-转移特性曲线(箭头指示 pH 增大方向, pH 增大, 最小电导点向右偏移); B.  $U_{\text{Dirac}}$ -pH 曲线(虚线为拟合线)

Fig. 4 A. pH-transfer characteristic curves of SGFET<sub>2</sub> (the arrow indicates the direction of increasing pH, the minimum conductance point shifts to right with increasing pH); B. Curve of  $U_{\text{Dirac}}$ -pH (the dashed line is the fitting line)

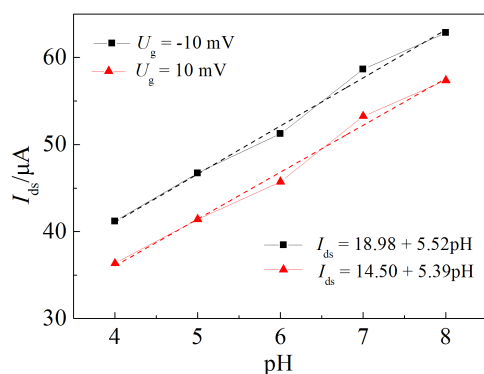


图 5 SGFET<sub>2</sub> 的  $I_{\text{ds}}$ -pH 曲线 ( $U_{\text{g}} = -10 \text{ mV}, 10 \text{ mV}$ )

Fig. 5  $I_{\text{ds}}$ -pH curves of SGFET<sub>2</sub> ( $U_{\text{g}} = -10 \text{ mV}, 10 \text{ mV}$ )

也将趋于饱和。

### 3 结 论

以 CVD 石墨烯材料制作了高灵敏度低噪声的 SGFETs, 实现了对 PBS 溶液浓度和 pH 的检测, 并解释了浓度和 pH 对最小电导点处的响应. 然而石墨烯的实际应用仍需综合考虑石墨烯制备过程的掺杂、石墨烯表面的吸附离子与溶液浓度等因素.

### 参考文献(References):

- [1] Lee C, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene [J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [2] Schwierz F. Graphene transistors[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(7): 487-496.
- [3] Pumera M, Ambrosi A, Bonanni A, et al. Graphene for electrochemical sensing and biosensing[J]. TrAC-Trends In Analytical Chemistry, 2010, 29(9): 954-965.
- [4] Stine R, Mulvaney S P, Robinson J T, et al. Fabrication, optimization, and use of graphene field effect sensors[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(2): 509-521.
- [5] Sohn I Y, Kim D J, Jung J H, et al. pH sensing characteristics and biosensing application of solution-gated reduced graphene oxide field-effect transistors[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2013, 45: 70-76.
- [6] Park S J, Kwon O S, Lee S H, et al. Ultrasensitive flexible graphene based field-effect transistor (FET)-type bioelectronic nose[J]. Nano Letters, 2012, 12(10): 5082-5090.
- [7] Mohanty N, Berry V. Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: Interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale bio-components[J]. Nano Letters, 2008, 8(12): 4469-4476.
- [8] Gautam M, Jayatissa A H. Graphene based field effect transistor for the detection of ammonia[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(6): 064304.
- [9] Ang P K, Chen W, Wee A T S, et al. Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(44): 14392-14393.
- [10] Lei N, Li P F, Xue W, et al. Simple graphene chemiresistors as pH sensors: Fabrication and characterization [J]. Measurement Science & Technology, 2011, 22 (10): 107002.
- [11] Ohno Y, Maehashi K, Yamashiro Y, et al. Electrolyte-gated graphene field-effect transistors for detecting pH protein adsorption[J]. Nano Letters, 2009, 9(9): 3318-3322.
- [12] Zaifuddin N M, Okamoto S, Ikuta T, et al. pH sensor based on chemical-vapor-deposition-synthesized graphene transistor array[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2013, 52(6): 06GK04.
- [13] Chen F, Qing Q, Xia J L, et al. Electrochemical gate-con-

- trolled charge transport in graphene in ionic liquid and aqueous solution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(29): 9908-9909.
- [14] Chen J H, Jang C, Adam S, et al. Charged-impurity scattering in graphene[J]. Nature Physics, 2008, 4(5): 377-381.
- [15] Xia J L, Chen F, Li J H, et al. Measurement of the quantum capacitance of graphene[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(8): 505-509.
- [16] Leenaerts O, Partoens B, Peeters F M. Adsorption of  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $NO_2$ , and  $NO$  on graphene: A first-principles study[J]. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 2008, 77(12): 125416.
- [17] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(9): 652-655.
- [18] Lu J P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes[J]. Physical Review Letters, 1997, 79(7): 1297-1300.
- [19] Chen F, Xia J L, Tao N J. Ionic screening of charged-impurity scattering in graphene[J]. Nano Letters, 2009, 9(4): 1621-1625.
- [20] Israelachvili J N. Intermolecular and surface forces [M]. Burlington: Academic Press, 2011, 291-337.

## Response Characteristics of Solution-Gated Graphene Field Effect Transistors to Buffer Solution pH and Concentration

DU Xiao-wei<sup>1,2</sup>, CHENG Ji<sup>1,2</sup>, GUO Hui<sup>1</sup>, JIN Qing-hui<sup>1\*</sup>, ZHAO Jian-long<sup>1</sup>

(1. *State Key Laboratory of Transducer Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

**Abstract:** High-sensitivity and low-noise solution-gated graphene field effect transistors (SGFETs) were fabricated using chemical vapor deposition (CVD) graphene as a channel material, and their response characteristics to concentration and pH of phosphate buffered saline (PBS) were measured. The minimum conductance point shifted to left with increasing concentration, and the offset showed a linear relationship with the natural logarithm of concentration. While, the minimum conductance point shifted to right with increasing pH, and the offset showed a linear relationship with pH. The research on these response characteristics may give proper guidance to SGFETs's application.

**Key words:** chemical vapor deposition graphene; solution-gated graphene field effect transistor; buffer solution concentration and pH