

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2019.04.01

石墨烯纳机电谐振式传感器研究进展

樊尚春^{1,2}, 朱黎明¹, 邢维巍¹

(1. 北京航空航天大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100191; 2. 工信部量子传感技术重点实验室, 北京 100191)

摘要: 石墨烯是一种新型的二维纳米材料, 因独特的电学和力学性质而备受关注。近年来, 一系列针对石墨烯谐振特性及其应用的研究得到广泛开展, 已显示出石墨烯在谐振式纳机电传感器领域巨大的应用潜力。简要描述了石墨烯优异的物理性能和目前主要的几种石墨烯制备工艺现状, 重点介绍了近期石墨烯谐振器的实验、理论研究以及石墨烯谐振器在压力、加速度和质量等物理量传感器方面的应用进展, 其中主要围绕石墨烯谐振敏感结构、敏感机理和研究方法等方面进行评述, 并分析了石墨烯谐振式传感器研发所面临的挑战和发展前景。

关键词: 石墨烯; 谐振; 纳机电; 传感器; 综述

中图分类号: TB9; TP212.1

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2019)04-0001-11

Research Process on Graphene-based Nano-electromechanical Resonant Sensors

FAN Shangchun^{1,2}, ZHU Liming¹, XING Weiwei¹

(1. School of Instrumentation Science and Opto-electronics Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. Key Laboratory of Quantum Sensing Technology(Beihang University), Ministry of Industry and Information Technology, Beijing 100191, China)

Abstract: Graphene is a novel two-dimensional nanomaterial with remarkable electrical and mechanical properties, which has attracted considerable attention. In recent years, a series of studies on the resonant characteristics of graphene and its applications are widely carried out, which indicates the great potential of graphene for the field of resonant nano-electromechanical sensors. This paper briefly introduces the excellent physical properties of graphene material and several typical preparation technologies for graphene. Then, the paper emphatically reviews the experimental and theoretical studies of graphene resonators as well as its application process on the detection of pressure, acceleration, mass, etc. The main aspects are as follows: resonance sensitive structures based on graphene, sensing mechanisms and research methods, etc. The possible challenges and development prospects of graphene-based resonant nano-electromechanical sensors are also analyzed.

Key words: graphene; resonance, nano-electromechanical; sensors; review

0 引言

谐振式传感器是一类利用被测物理量改变谐振敏感结构谐振特性并直接输出频率信号的准数字式传感器^[1]。这类传感器工作于谐振敏感结构(也称为谐振子或谐振器)的机械谐振状态, 受外部电路参数变化影响较小, 具有较高的分辨力、稳定性和抗干扰力。

早期的谐振式传感器主要采用金属或石英等材料制备谐振敏感结构, 如谐振筒、谐振膜片、复合音叉等, 相应的传感器产品尺寸大、功耗高; 从 20 世纪 80 年代末开始, 国际上一些知名公司^[2-4]利用硅材料优良的物理性能, 结合 MEMS 加工工艺制作出硅微结构谐振式传感器, 其特征尺寸可达到微米乃至亚微米量级。这一类传感器的典型代表是硅微谐振式压力传感器和硅微谐振式加速度计。

硅微谐振式传感器不仅具有一般谐振式传感器的优良性能, 同时还具有体积小、功耗低、动态响应快、易集成化与批量生产等特点, 因此在工业控制、消费电子以及航空航天等领域应用广泛。随着 MEMS 加工技术的持续发展以及实际应用需求的不断提高, 微谐振式传感器继续朝着高性能、高灵敏度、微型化乃至纳机电(Nano-Electromechanical Systems, NEMS)方向发展。但是由于硅微结构在降低至几百纳米尺寸时容易产生缺陷, 相应的传感器特征尺寸难以进一步降低, 从而限制了硅微谐振式传感器的测量性能和其应用领域。因此, 探索可用于性能优、体积小的新型材料, 发展新型谐振式传感器自然成为了微谐振式传感器的潜在发展趋势。

2004 年, 曼彻斯特大学的科学家 Novoselov 和 Geim 首次通过机械剥离法制备了稳定存在的单原子层

石墨烯^[5]。石墨烯作为一种新兴的二维超薄纳米材料,以出色的机械和电学性能迅速引起了传感器领域专家学者的广泛关注。随后,一系列针对石墨烯谐振传感效应及相关器件的研究工作得到开展。目前国外已有学者成功研制了基于单层和多层石墨烯膜制备的纳机电谐振器,从实验的角度证实了石墨烯作为谐振器的可行性;也有学者从理论和数值仿真角度探究了石墨烯的谐振特性,显示了石墨烯的谐振特性在超高灵敏度压力、加速度和质量等物理量传感方面的巨大潜力。相对于传统的硅微谐振式传感器,使用石墨烯代替硅材料制作谐振敏感结构有望大幅度降低现有传感器的结构尺寸,为新一代谐振式传感器的研发带来突破性的进展。

目前,石墨烯谐振式传感器的研究主要集中于石墨烯谐振特性的理论分析及石墨烯谐振器的实验研究和制备工艺,尚未触及到实用的传感器产品层面。传统的硅微谐振式传感器技术已经非常成熟,在敏感结构设计、研究方法等方面积累的经验可为石墨烯谐振式传感器的研制提供一定借鉴。

基于以上背景,本文将从四个方面对石墨烯谐振式传感器的研究进展进行系统性介绍:

1) 简述硅微结构谐振式传感器的基本原理,并结合典型的硅微谐振式压力传感器、加速度计等,着重介绍其中关键的谐振敏感结构设计部分,以便为石墨烯谐振敏感结构的设计提供参考。

2) 详细介绍石墨烯材料优异的物理性能、石墨烯制备工艺以及石墨烯谐振器的实验及理论研究现状。

3) 介绍几种代表性的石墨烯谐振式传感器应用进展,包括石墨烯谐振式压力、质量和加速度传感器,对其中相关的工作原理和研究方法进行详细探讨。

4) 探讨石墨烯谐振式传感器所面临的技术难点及发展前景。

1 硅微谐振式传感器基础理论

1.1 谐振敏感机理

谐振式传感器的工作原理在于利用正反馈原理,形成包括谐振子、激励/检测单元和放大单元等在内的闭环自激系统^[1],如图1所示。其中,谐振敏感结构是闭环系统的核心部分,工作在其自身固有振动模式。激励单元产生激励信号使谐振敏感结构产生机械振动,检测单元拾取其振动信号并转换成电信号,经放大单元处理后通过激励单元转换为激励力正反馈至谐振子,以维持谐振子在其谐振频率处稳频振动。被测量通过

某种途径对谐振子的谐振状态进行调制,通过测量输出频率信号,即可解算被测量大小。对于微谐振式传感器,其谐振敏感结构由微机械加工技术制备,几何尺寸可以达到几百甚至几十微米数量级。通过设计合理的谐振敏感结构,结合谐振子的振动频率、相位、幅值等多个敏感参数可实现力、加速度、角速度等多种物理量的测量。

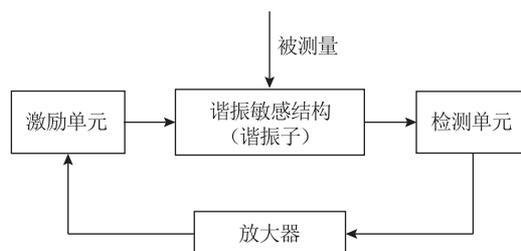


图1 谐振式传感器工作原理框图

谐振式传感器的突出优点是输出频率信号,这决定了其具有很高的抗干扰力和稳定性,在远距离传输中不易失真。由于传感器工作在闭环自激状态,其测量重复性、分辨力等指标取决于谐振子自身振动特性,受后续电路参数影响较弱。诸多优点使得谐振式传感器始终处于高性能传感器行列,至今仍然具有非常重要的研究意义和应用价值。

1.2 谐振敏感结构设计

谐振敏感结构是各类谐振式传感器核心部件,负责直接或间接感受被测量,其设计将直接影响传感器的测量准确度、灵敏度、动态性能等指标。从结构形式上来看,微谐振式传感器中常用的微敏感结构包括谐振膜、谐振梁、双端固支音叉等^[6-11]。其中谐振梁和振动音叉结构在微谐振式压力传感器、加速度传感器中的应用最为广泛。

文献[7-9]介绍的多种微机械谐振式加速度传感器均采用双端音叉作为谐振器。待测加速度通过质量块产生的惯性力作用于谐振器,改变其等效刚度,导致其谐振频率发生变化。文献[9]设计的谐振式加速度计采用双谐振音叉形成差动检测结构,即每个谐振器的一端固定在基底上,另一端则与质量块相连接,双谐振器会随着被测量变化产生相反的频率变化,从而消除共模干扰,提高测量稳定性。这种差动式结构已经成为各类硅微谐振式传感器的主流设计方案。

在硅微谐振式压力传感器中,谐振敏感结构通常按照被测量是否与其直接接触,分为两种经典的实现方式:

一种是谐振膜结构^[10]，如图2所示，其中，压力直接作用于谐振膜片，改变其等效刚度，通过膜片自身设置的激励元件实现振动的激励。这种结构对工艺要求简单，但是膜片本身与被测介质直接接触，对于微米乃至纳米级的膜片结构，需要考虑被测量引起的振动能量耗散问题。

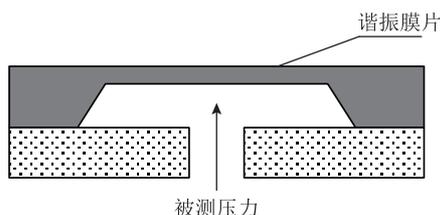


图2 谐振膜结构示意图

另一种方式是由压力敏感膜片和谐振子组成的复合敏感结构^[11]。这种结构下，谐振敏感元件通常置于压力敏感膜片适当位置，负责间接感受被测量；膜片在压力载荷作用下发生变形，导致敏感元件的轴向应力发生变化，从而改变其谐振频率。图3为一种典型的用于压力敏感的复合结构^[12]。复合敏感结构的突出优点是谐振敏感元件与被测介质隔离，避免了后者的直接影响，且敏感元件可以工作于真空环境中，有利于保持较高的品质因数，此外，通过适当调节压力敏感膜片的结构参数即可改变测量范围。

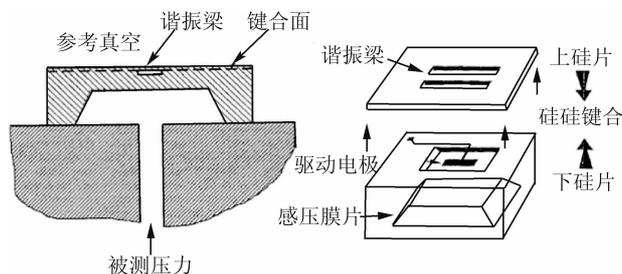


图3 Schlumberger公司的硅谐振压力传感器复合敏感结构

基于图3中复合敏感结构，国际上几家著名公司均成功研发了多款实用产品^[2-4]。国内，中科院电子所陈德勇、北京航空航天大学樊尚春课题组等针对复合敏感结构开展了深入研究，并提出了一系列改进措施，如利用应力集中提高灵敏度^[13]、利用双梁进行温度补偿^[14]、利用双梁补偿非线性^[15]等。

这些研究显示了复合敏感结构的优势和很强的生命力，为后续研发基于石墨烯材料的新型谐振式传感器提供了很好的参考方案。

1.3 谐振敏感材料

性能优良的材料是制作高性能谐振敏感结构的基础。早期的谐振子普遍采用各种金属材料制作，后来逐渐发展到其它多种类型的材料，如半导体、压电材料、有机材料等。石英晶体本身具备天然的高品质因数，还具有优异的重复性和耐腐蚀性。使用石英晶体制作的谐振器通常具有响应速度快、频率稳定高等特点，比较适用于力、应变和压力等物理量的测量。但是石英十分硬脆且制作工艺复杂，难以降低晶片厚度，不利于谐振式传感器的微型化发展。

目前的微谐振式传感器普遍选用单晶硅材料制作。与石英相比，单晶硅同样具备非常出色的机械和电学特性。硅晶体的机械品质因数可达到 10^6 数量级，且具有较高的刚度，采用硅材料制作谐振敏感结构，易实现极小的迟滞和极佳的重复性。硅的制造工艺与微加工技术、集成电路工艺具有很好的兼容性，非常有利于传感器的小型化发展。采用单晶硅材料制作的微谐振式压力传感器、加速度计、陀螺仪等器件已经进入了实用化阶段。

目前，随着MEMS技术的不断发展以及传感器应用环境条件的变化，对微谐振式传感器的尺寸要求逐渐提高，其中谐振敏感结构的尺寸正逐渐从微米量级过渡至纳米量级。然而硅材料的物理性能并非完美无瑕，当其厚度降至几百纳米时容易产生缺陷，易出现难以控制器件质量和均匀性差等问题。因此非常有必要寻求新的解决方案。

随着国内外科研人员的积极探索，已经有不少纳米材料如金刚石、碳纳米管等被应用于微/纳机电传感器领域^[16-17]，但其中涉及到谐振式传感器的文献报道较少。在过去几年，石墨烯这种新兴纳米材料因其独特的机械、电学、光学等性能而引起了传感器领域专家学者的广泛关注，为发展新型微谐振式传感器甚至纳机电谐振式传感器带来了新的研究思路和机遇，有望取代硅材料在谐振式传感器领域引发革命性的变化。

2 石墨烯谐振式传感器研究进展

本节将首先介绍石墨烯材料出色的物理性能、石墨烯谐振器的理论和实验研究以及石墨烯制备工艺，然后围绕几种石墨烯谐振式传感器，如压力传感器、质量传感器和加速度传感器等展开详细讨论。

2.1 石墨烯材料基本特性

石墨烯是一种由 sp^2 杂化的单层碳原子组成的二维蜂窝状平面晶体^[18]，其晶格结构如图4所示。单层

石墨烯薄膜仅为单原子厚度(约为 $0.335\text{ nm}^{[19]}$),是目前已知的最薄的材料。独特的结构使石墨烯表现很多其它材料无法比拟的优异性能,经实验测试^[20-21],石墨烯的杨氏模量约为 1 TPa ,断裂强度达到 130 GPa ,远大于硅、碳纳米管等材料的过载能力,是目前已知强度最高的材料;石墨烯具有优异的弹性性能,其弹性延展率高达 20% ,高于绝大多数晶体^[22]。

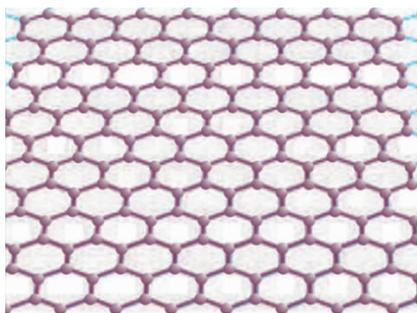


图4 石墨烯晶体结构

在电学层面,石墨烯的载流子迁移率高达 $2 \times 10^5\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ ^[23-24],远远高于商用硅片的迁移率,相应的电阻率仅为 $10^{-6}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$,低于铜和银的电阻率,这反映了石墨烯极佳的导电性,有望在未来的电子器件中发挥重要作用。Berdinsky 等^[25]通过实验研究发现石墨烯膜通电电流与应变之间具有比较明显的线性关系,在一定程度上验证了石墨烯压阻效应的存在。有理论研究发现,应力作用于石墨烯能够打开其带隙^[26],而能带的改变会导致电学运输的变化,从而实现力电耦合,这种特性为石墨烯应用于力学传感提供了理论基础。此外,石墨烯还具有良好的导热性^[27],其热导率高达 $5000\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,若用于制备 NEMS 器件将有助于散热并降低功耗。

2.2 石墨烯谐振特性及谐振器研究

极高的杨氏模量、单原子层厚度、密度低等特点赋予了石墨优异的谐振特性。在长宽尺寸为微米量级时,石墨烯的振动基频达到兆赫兹,比同等尺寸硅的基频高一个量级。目前,针对石墨烯谐振特性的研究,既有实验测试也有理论分析。

在实验层面,美国康奈尔大学 Bunch 等人便首次在公开文献中报道了采用悬浮单层和多层石墨烯薄膜制备的谐振器原型^[28],如图5所示。在实验条件下成功实现了振动激励和检测,谐振频率处于兆赫兹(MHz)量级。2009年,哥伦比亚大学 James Hone 课题组^[29]研制了电气输出的单层石墨烯谐振器及后续电

路,通过实验发现该谐振器的频率会受到附加质量、电极电压和温度等因素的影响;谐振器的品质因数和谐振频率随温度的降低而增加,在 5 K 温度下,品质因数高达 10000 。2010年,Zande 等^[30]使用化学气相沉积法制备了大量具有相同优良性能的悬浮单层石墨烯膜谐振器阵列,使用电激励和光检测手段测试了谐振器性能,发现可将石墨烯薄膜谐振器等效为张力薄膜模型。

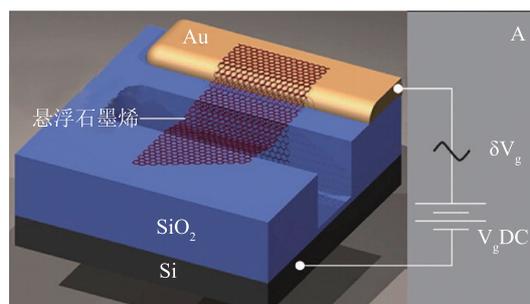


图5 石墨烯谐振器原型

通过实验研究可以真实测量出石墨烯谐振器的振动特性及影响因素,但对实验条件、实验设备等要求苛刻,且需要综合考虑温度、静电力等干扰因素,因此精确表征石墨烯谐振特性较为困难。

在理论层面,很多学者借助经典弹性力学理论和分子动力学等手段对石墨烯谐振特性展开了深入的研究。2008年,Atalaya 等人^[31]将单层石墨烯视为弹性薄板,基于连续介质弹性理论得出了在施加外力时石墨烯的平衡形状和运动方程,并分析了无缺陷四边固支石墨烯的静态响应和动态响应,给出了谐振频率近似计算公式。2012年,Arash 等人^[32]结合非局部平板模型和分子动力学(Molecular Dynamics, MD)研究了单层和双层石墨烯膜的振动特性,发现石墨烯膜的小尺度效应取决于其边界条件和振动模态,在四边固支条件下,尺度效应对谐振频率的影响最小。文献[33-36]通过分子动力学和有限元仿真等方法深入研究了石墨烯谐振器的振动特性随尺寸参数、预应力、应变、边界条件等变量的变化规律。

由上可见,近年来石墨烯谐振器及其谐振特性得到了充分的研究,表明了石墨烯材料用于制作高性能纳机电谐振器的可行性。在此基础上,针对多种物理量检测的石墨烯 NEMS 谐振式传感器的应用研究得到广泛开展。

2.3 石墨烯制备工艺研究

石墨烯作为谐振敏感元件,其制备过程中可能会

受高温、残余应力等影响,从而制约元件本身优良性能的发挥。因此,若要研制高性能的石墨烯 NEMS 传感器,首先需要选取合适的工艺制备高质量的石墨烯材料。石墨烯最初是通过机械剥离法获得^[5],该方法利用特殊胶带在高定向热解石墨表面反复撕揭,把得到的石墨烯薄片置于丙酮溶液,然后加入单晶硅片并施加超声振荡。石墨烯薄片通过分子间范德华力吸附在单晶硅片表面。这种工艺优点是简单可行,易于获得结构完整、缺陷少的石墨烯膜;缺点是石墨烯的生产效率低且难以控制形状和尺寸,因此主要适用于实验室研究而难以量产。

近年来,随着石墨烯制备工艺的研究不断取得进步,高质量、大面积的石墨烯得以批量生产,且制作成本迅速降低。目前主要的制备方法包括氧化还原法、化学气相沉淀法(Chemical Vapor Deposition, CVD)、外延生长法等。

2.3.1 氧化还原法

氧化还原法通常包括“氧化、剥离、还原”三个过程。具体是利用强氧化剂对石墨进行氧化处理,使石墨层间带有含氧基团(如羧基、羟基等),得到氧化石墨(Graphene Oxide, GO),然后经过超声分散形成单层氧化石墨烯,再进一步还原成所需石墨烯。常用的还原方法包括化学液相还原^[37]、热还原^[38]、溶剂热还原^[39]等,其中化学还原法的研究及应用更为广泛。氧化还原法由于过程简单、工艺多元化等优点,已经成为目前功能化石墨烯制备的常用方法之一;但是由于氧化、还原等处理过程可能会造成碳原子缺失,会导致制备的石墨烯含有较多的缺陷。

2.3.2 外延生长法

外延生长法通常以碳化硅作为衬底材料,在高真空下对氢气处理过的碳化硅晶体进行高温加热,晶体表面的硅原子被气化消除,而剩余的碳原子则在冷却过程中重新排列形成石墨烯层。这种方法生成的石墨烯可通过温度控制层数^[40],但是高温、高真空的苛刻条件增加了制备难度和成本,不利于批量生产。

近年来,在金属表面可控外延生长石墨烯的技术也得到了研究,如中科院物理所纳米物理与器件实验室对多种金属单晶(Ru, Pt, Ni, Ir 等)表面上石墨烯的外延制备工艺和结构特性进行了深入研究^[41-42],并在 Ru(0001)单晶表面获得了毫米量级高质量、连续无缺陷的单层石墨烯材料^[42]。

2.3.3 化学气相沉积法

化学气相沉淀法制备石墨烯是采用有机分子或含

碳化合物作为碳源,经过高温加热分解为碳原子,其中一些碳原子向金属基底扩散;冷却后,碳原子从金属内向表面析出,在金属表面发生二维重构形成石墨烯^[43]。2009年, Li 等人^[44]使用甲烷作为碳源在铜基底上生长了厘米量级的大面积石墨烯。由于铜对碳原子的溶解度较低,因此铜箔表面生成的单层石墨烯膜覆盖率约为 95%。同年, Wei 等人^[45]利用 ZnS 纳米带作为模板,通过 CVD 法制备了具有可控形状的石墨烯纳米带,该方法为批量合成具有规则形状的石墨烯膜提供了可能性。文献[30]通过实验发现利用 CVD 法可以批量生产多组具有同样性能的石墨烯膜,且生长的石墨烯膜与通过机械剥离法得到的石墨烯膜具有同样优异的机械和电学性能。CVD 方法制备石墨烯通常需要进行基底转移,即把石墨烯从金属基底转移至待加工器件的基底上,转移过程要求尽可能保证石墨烯清洁不受污染,不能出现褶皱、破裂等。目前针对不同金属基底生长石墨烯的转移技术也得到了较多的研究^[46-47]。

CVD 法的特点是能够制备大面积、高质量的石墨烯,且容易控制石墨烯生长的速率和尺寸,目前已经成为石墨烯制备的主流方法。

以上几种方法中,由 CVD 和碳化硅外延生长法制备的石墨烯能应用于标准的晶片级光刻技术且和现阶段的集成电路工艺兼容。相对于碳化硅外延生长法,CVD 法制备效率更高、易于基底转移,因此在未来的电子器件、NEMS 传感器领域会有更广阔的应用前景。

2.4 几种石墨烯 NEMS 谐振式传感器介绍

石墨烯已被证明可用于制作高频谐振器,其谐振特性对力、质量、加速度等物理量非常敏感,有望实现针对不同物理量测量的石墨烯 NEMS 谐振式传感器。本节将介绍正在发展中的石墨烯谐振式压力传感器、质量传感器和加速度传感器。

2.4.1 石墨烯谐振式压力传感器

2014年,华中科技大学蒋圣伟等人^[48]研究了一种基于石墨烯谐振梁的压力传感器,所设计的敏感结构如图6所示。此结构借鉴了经典的硅微谐振式压力传感器复合敏感思想,其中的方形硅膜片作为一次敏感元件,直接感受被测压力,而悬置于空腔上方的矩形石墨烯梁作为二次敏感元件间接感受压力。石墨烯梁通过范德华力与 SiO₂ 绝缘层紧密连接,形成双端固支梁模型。被测压力作用于硅膜片使其变形,引起石墨烯梁轴向应变和应力变化,从而导致谐振梁固有频率的变化。通过有限元分析法计算了 0~1000 kPa 范围内

的压力频率特性,如图7所示。当压力载荷在 100 kPa 以内时,频率-压力曲线具有较好的线性度,灵敏度约为 26.838 Hz/Pa,随着压力的增加,频率特性逐渐呈非线性。此外,该传感器的压力测量灵敏度与石墨烯谐振梁的长度、层数、内应力及硅膜厚度等因素有关,通过对结构尺寸进行参数优化,可以进一步提高测量灵敏度,但是目前还没有给出实际测试数据。该传感器结构在制备工艺上还存在挑战,尤其是矩形石墨烯梁的形状控制、石墨烯和基底之间的转移工艺等问题,还有待进一步探索。

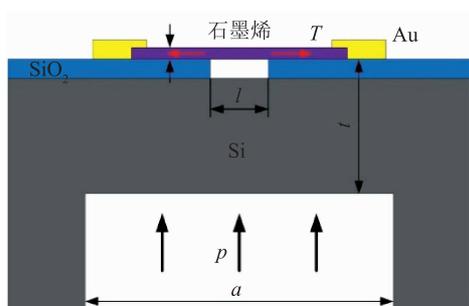


图6 石墨烯谐振式压力传感器敏感结构

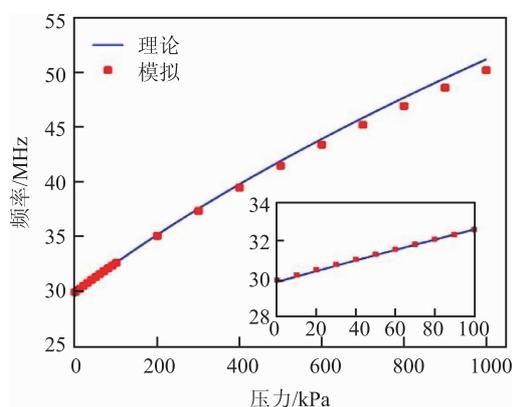


图7 1000 kPa 内的频率-压力特性曲线

2016 年,北京航空航天大学库玉梅^[49]将石墨烯薄膜加工至光纤法珀(Fabry-Pérot, F-P)干涉腔末端面,研究了石墨烯膜的谐振压力传感效应。这里的石墨烯薄膜工作在谐振状态,被测压力直接作用于石墨烯薄膜引起应变,导致石墨烯膜谐振频率发生变化。利用光纤法珀腔的光学干涉原理检测石墨烯膜谐振频率,进而解算出被测压力值。在室温下针对 10 ~ 1000 kPa 的静态压力实验显示,该传感器的频率-压力特性近似为线性关系,测量灵敏度约为 0.298 Hz/Pa。此研究从实验角度论证了石墨烯膜用于谐振式压力传感具有一定的可行性,但是目前库玉梅等人的研究工作仍处

于实验室样机研究阶段,距离产品化还有一段距离。2017 年,赵鹏程等人^[50]在复合敏感结构的基础上设计了一种具有差动输出的双石墨烯谐振梁式压力传感器。两个石墨烯谐振梁置于硅敏感膜片不同区域,但感受相同的环境温度,通过测量两者频率差实现差动检测以抵消温度影响,提高测量准确度和稳定性。这种设计为后续石墨烯谐振式压力传感器的研发提供了一种参考方案,但若制备成压力传感器样机,还需要设计合理可行的整体结构微加工工艺。

2.4.2 石墨烯谐振式质量传感器

由于单层石墨烯膜片质量极小,其振动特性对附加质量非常敏感,因此有潜力应用于高灵敏度谐振式 NEMS 质量传感器。2008 年, Sakhaee-Pour 等^[51]采用分子结构力学研究了单点质量和原子尘埃对单层石墨烯膜片(Single-layered Graphene Sheets, SLGS)谐振频率的影响,数值计算结果表明 SLGS 对吸附质量较为敏感,质量检测灵敏度高达 10^{-21} g。对于同等大小的附加质量,石墨烯膜片的频率偏移随着膜片长宽比的增加而增加。

2013 年,韩国世明大学 Kwon 等人^[52]利用分子动力学仿真方法研究了双端固支悬浮石墨烯谐振器的基频与附加质量的变化关系,仿真模型如图 8 所示。其中,附加质量 Δm 沉积在石墨烯膜片上改变了膜片等效质量 M_{eq} ,从而改变其固有振动频率。仿真计算结果表明该双端固支石墨烯谐振器可以达到 10^{-24} g 的质量分辨率,并且当附加质量在 $10^{-21} \sim 10^{-19}$ g 范围内,谐振器的频率-质量响应曲线表现出非常好的线性关系。需要注意:Kwon 等人采用的分子动力学仿真是在 1 K 的超低温下进行的,并没有考虑实际工作环境中热扩散对石墨烯膜片振动特性及测量灵敏度的影响。

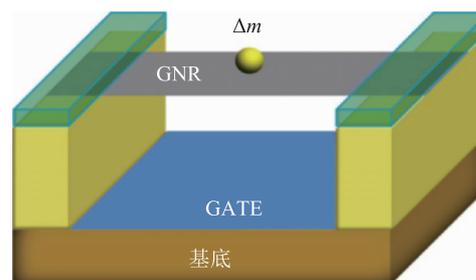


图8 石墨烯谐振器与附加质量示意图

2014 年, Fazelzadeh 等人^[53]研究了在热环境下基于单层石墨烯膜片的纳米尺寸质量传感器,该传感器以四边简支的矩形纳米薄片作为结构模型,利用非局

部薄板模型和 Galerkin 数值计算方法推导出单层石墨烯膜片的频率偏移关于纳米粒子(即附加质量)、温度、纳米粒子位置等变量的解析解,通过数值计算发现单层石墨烯膜片的相对频偏随着温度的增加而增加,灵敏度也随之提高;附加纳米颗粒越接近膜片的中心位置,相对频移越大。2015年, Karličić 等人^[54]研究了面内磁场对石墨烯谐振式质量传感器的影响规律,他们采用非局部基尔霍夫薄板理论来分析单层石墨烯膜片的振动特性,发现随着外部磁场强度的增加,膜片的振动频率也随之增加,质量检测的灵敏度得以提高。2013年, Natsuki 等人^[55]研究了简支双层石墨烯膜片用于质量传感的可行性。通过利用连续介质模型对比分析了单层和双层石墨烯膜片的频率-附加质量响应,如图9所示。可以看出,在同等尺寸和附加质量的情况下,双层石墨烯膜片比单层石墨烯膜片的频率偏移更大,且具有更宽的对数线性范围。因此相对于单层石墨烯膜片,利用双层结构可以获得更高的测量灵敏度,即更容易利用谐振频率去解算附加质量的大小。文献[56]同样采用连续介质模型模拟石墨烯膜谐振器,发现石墨烯膜在非线形振动状态下具有更高的质量检测灵敏度,且灵敏度会受到石墨烯膜初始面内张力的影响。

综上,单层或双层石墨烯膜谐振器具备超高灵敏度质量检测的潜力,但是目前的研究工作仍停留在理论分析和仿真计算层面,还缺少必要的实验数据作为支撑,距离石墨烯质量传感器的实用化还需要较长的时间。

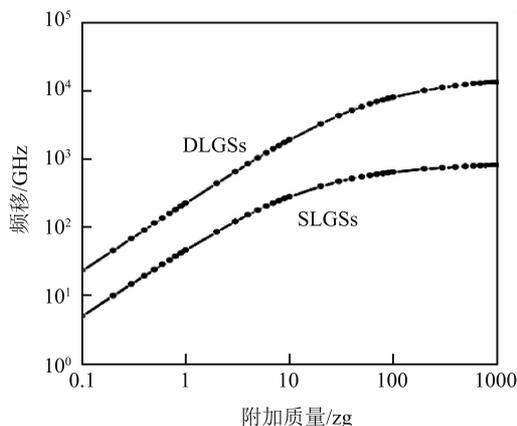


图9 双层和单层石墨烯膜频偏对比

2.4.3 石墨烯谐振式加速度传感器

加速度会引起等效的惯性力,当惯性力通过某种途径改变了石墨烯的应变或者应力,其振动特性会发

生变化,从而实现谐振式加速度检测。

2012年,韩国国立交通大学 Kang 等人^[57]设计了一种石墨烯纳米带加速度传感器,如图10所示。其中,石墨烯纳米带悬浮在基底之上,与基底之间构成一个等效的平行板电容器,外部加速度引起的惯性力会改变石墨烯纳米带的机械振动状态,从而导致平行板电容器的电容量及石墨烯纳米带本身的电导率发生变化;通过电流振荡电路测出电容量变化量或振动频率偏移即可计算出被测加速度大小。图11是通过分子动力学仿真得到的频率-加速度特性曲线,在对数坐标下两者具有非常好的线性关系,这反映出石墨烯纳米带用于加速度测量具有一定的可行性。此外,仿真结果也表示石墨烯纳米带的平均品质因数随被测加速度值变化,当加速度很小时,纳米带的品质因数可以保持在一个很高的水平(约为 1×10^4),但是随着加速度增加,品质因数会急剧下降并趋于平缓。

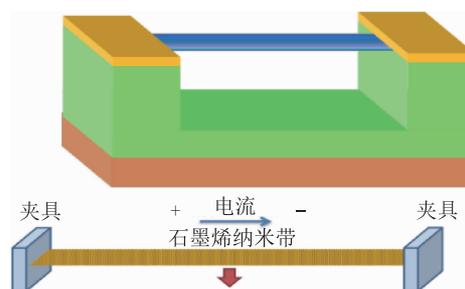


图10 石墨烯纳米带加速度传感器示意图

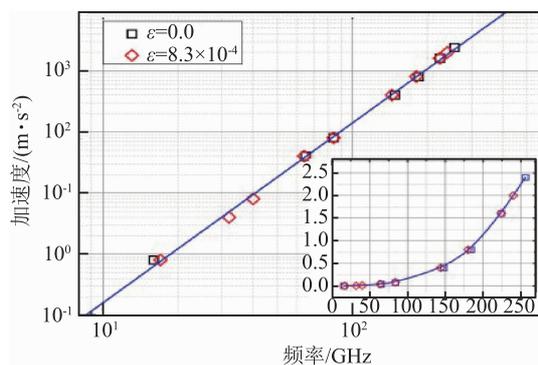


图11 频率-加速度特性曲线

2015年,美国哥伦比亚大学 Hone J 课题组结合石墨烯鼓膜形谐振器和 SU-8 胶质量块制作了一种石墨烯加速度计^[58-59],如图12所示。该结构利用 deep-UV 光刻在硅基底上生成栅极,栅极表面覆盖一层 SiO₂ 绝缘膜,采用 CMP 法抛光 SiO₂ 层并将石墨烯膜转移在其上,然后将石墨烯膜周边固支于 SU-8 胶基底形成鼓

形谐振器。在此基础上,将圆柱状的 SU-8 胶质量块置于石墨烯膜中心处,质量块感受加速度使石墨烯膜挠度变化,改变其电导率,通过测量电导率的变化获取加速度值。虽然检测方法为非谐振式,但是其中鼓形谐振器的制备方法为石墨烯谐振式加速度计的制备提供了可参考的工艺路线。

2017 年,国防科技大学 Jie 等人^[60]利用 COMSOL Multiphysics 有限元软件仿真研究了石墨烯谐振器对加速度的敏感性。敏感结构如图 13 所示,其中带有质量块的矩形石墨烯膜片构成双端固支谐振器,膜片悬浮在 U 型 SiO₂ 绝缘层上方。

外部加速度作用时,附加质量块感受惯性力而引起石墨烯膜片发生变形,导致其谐振频率发生变化。通过有限元分析了质量块位置、尺寸等参数对频率-加速度特性的影响,但是并没有给出测试数据。

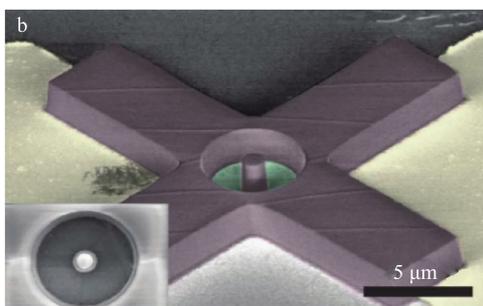


图 12 一种 SU-8 胶石墨烯加速度计 SEM 图像

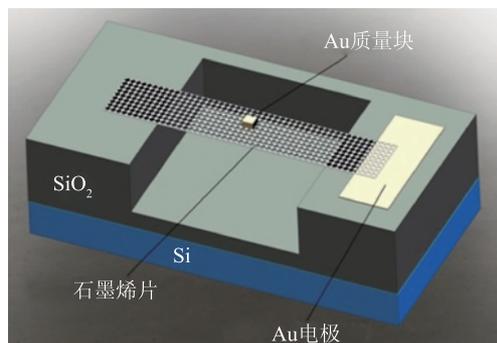


图 13 石墨烯加速度传感器模型

同年,本课题组设计了一种具有差动输出的石墨烯谐振梁加速度传感器结构^[61],如图 14 所示。两个石墨烯梁差动放置,轴向加速度引起两者频率发生反向变化,通过测量频率差即可解算出加速度值。这种差动式结构能够有效抑制干扰信号,提高测量灵敏度,但是关于该结构的微加工工艺研究、参数优化等工作仍在进行中。

相对于谐振式石墨烯压力、质量等传感器的研究,石墨烯加速度传感器的研究工作屈指可数,在理论分析、结构设计和数值仿真等层面还需要进行更深入的探索。

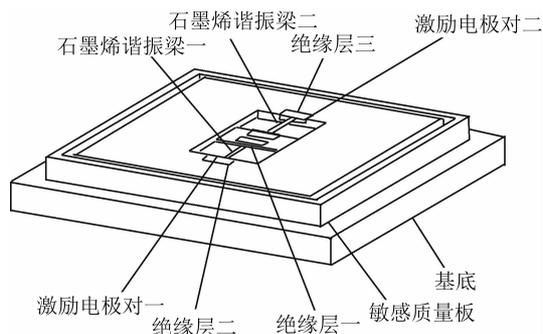


图 14 一种双石墨烯梁差动式加速度计结构

3 石墨烯谐振式传感器技术难点

石墨烯谐振式传感器的研究目前尚处于起步阶段,为实现实用的石墨烯谐振式传感器产品,仍然存在很多富有挑战性的难题亟待解决。

1) 工艺层面

制备高质量、形状规则的石墨烯仍然比较困难,且石墨烯基体转移过程中容易引入初始应力和应变,从而影响石墨烯谐振器的可调谐性。另外,还需要充分考虑加工过程中静电力、温度等干扰因素的影响。

2) 整体结构设计

现有文献主要从石墨烯谐振器本身的角度研究其传感效应,涉及到传感器整体结构建模及优化分析的研究仍处于空白。合理的结构有助于改善传感器的测量灵敏度和测量范围,同时便于器件加工工艺的设计。这一部分需要充分考虑合理的加工工艺、边界条件和实际工作情况,并运用适合的理论 and 仿真分析手段,设计合理可行的石墨烯谐振式 NEMS 传感器整体结构模型。

此外,石墨烯谐振式传感器工作在石墨烯谐振器的谐振状态,因此,闭环自激系统的实现、微弱信号检测等也是必须要解决的关键技术难题。

4 结论与展望

随着 MEMS 技术的进步以及实际应用的需求,谐振式传感器逐渐从微米尺度向着纳米尺度发展^[62]。在这种背景下,石墨烯这种新兴的纳米材料开始被引入用于发展新一代纳米机电谐振式传感器。本文也对石

墨烯优异的物理性质及主要的石墨烯制备工艺进行了简要介绍,并专注于石墨烯谐振特性及谐振器,介绍了石墨烯谐振式压力传感器、质量传感器和加速度传感器等方面的研究现状。

目前,石墨烯 NEMS 谐振式传感器的研究还处于探索阶段,相关的文献集中于石墨烯谐振器特性及石墨烯谐振传感效应的理论及仿真建模,有关石墨烯谐振式传感器的样机实验研究还不充分;文献中广泛采用弹性力学理论和分子动力学仿真等方法对石墨烯谐振传感器进行建模分析,也有少量文献借助有限元仿真,这些研究为后续更为深入的研究提供了科学的理论指导。

总之,石墨烯材料优异的机电性能满足了谐振式传感器向超高灵敏度、微弱信号测量、超低功耗、微纳尺寸等方向发展的需求,随着石墨烯制备工艺、机械加工等技术的不断发展,石墨烯谐振式传感器的后续研发及应用具有乐观的前景。

参 考 文 献

- [1] 樊尚春. 传感器技术及应用[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2010.
- [2] Greenwood J C, Satchell D W. Miniature Silicon Resonant Pressure Sensor[J]. IEE Proceedings D-control Theory and Applications, 2006, 135(5): 369-372.
- [3] 横河电机株式会社. 振动型传感器及其制造方法: 89103429.3[P]. 1989-12-20.
- [4] Petersen K, Pourahmadi F, Brown J, et al. Resonant Beam Pressure Sensor Fabricated with Silicon Fusion Bonding[C]// International Conference on Solid-state Sensors and Actuators. San Francisco: IEEE, 1991: 664-667.
- [5] 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.
- [6] Seok S, Chun K. Inertial-grade In-plane Resonant Silicon Accelerometer[J]. Electronics Letters, 2006, 42(19): 1092-1093.
- [7] 贾玉斌, 郝一龙, 张嵘. 一种新型体硅谐振加速度计[J]. 半导体学报, 2005, 26(2): 281-286.
- [8] Chen D, Wu Z, Liu L, et al. An Electromagnetically Excited Silicon Nitride Beam Resonant Accelerometer[J]. Sensors, 2009, 9(3): 1330-1338.
- [9] 樊尚春, 孙苗苗, 李成. 一种基于谐振音叉的新型差动式硅微加速度计设计与分析[J]. 传感技术学报, 2012, 25(1): 20-24.
- [10] Smiths J G, Tilmans H A C, Hoen K, et al. Resonant Diaphragm Pressure Measurement System with ZnO on Si Excitation[J]. Sensors & Actuators, 1983, 4(4): 565-571.
- [11] Greenwood J C. Etched Silicon Vibrating Sensor[J]. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1984, 17: 650-652.
- [12] Parsons P, Glendinning A, Angelidis D. Resonant Sensors for High Accuracy Pressure Measurement Using Silicon Technology[J]. IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine, 1992, 7(7): 45-48.
- [13] Shi H, Fan S, Xing W, et al. Design and FEM Simulation Study of the Electro-thermal Excitation Resonant Beam with Slit-structure[J]. Microsystem Technologies, 2013, 19(7): 979-987.
- [14] Tang Z, Fan S, Xing W, et al. An Electrothermally Excited Dual Beams Silicon Resonant Pressure Sensor with Temperature Compensation[J]. Microsystem Technologies, 2011, 17(9): 1481-1490.
- [15] Li Q, Fan S, Tang Z, et al. Non-linear Dynamics of an Electrothermally Excited Resonant Pressure Sensor[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2012, 188(188): 19-28.
- [16] 叶雄英, 郭琳瑞, 周兆英. 碳纳米管在微机电系统(MEMS)中的应用研究[J]. 微细加工技术, 2004(1): 9-17.
- [17] 曹伟, 宋雪梅, 王波, 等. 碳纳米管的研究进展[J]. 材料导报, 2007(S1): 77-82.
- [18] Geim A K, Novoselov K S. The Rise of Graphene[M]// Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals. 2009: 11-19.
- [19] Ni Z H, Wang H M, Kasim J, et al. Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy[J]. Nano Letters, 2007, 7(9): 2758-2763.
- [20] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [21] Gómeznavarro C, Burghard M, Kern K. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets. [J]. Nano Letters, 2008, 8(7): 2045.
- [22] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes[J]. Nature, 2009, 457(7230): 706-710.
- [23] Morozov S V, Novoselov K S, Katsnelson M I, et al. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(1): 016602.
- [24] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene[J]. Solid State Communications, 2008, 146(9): 351-355.
- [25] Berdinsky A S, Reshetnyak I A, Yoo J B, et al. Preparation and Research in Resistive-strain Sensor Based on Transparent Conducting Graphene Sheets[C]// Mipro, 2012 Proceedings

- of the International Convention. IEEE, 2012: 23 – 24.
- [26] Ni Z H, Yu T, Lu Y H, et al. Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-gap Opening[J]. *Acs Nano*, 2008, 2(11): 2301 – 2305.
- [27] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(3): 902 – 907.
- [28] Bunch J S, Zande A M V D, Verbridge S S, et al. Electro-mechanical Resonators from Graphene Sheets [J]. *Science*, 2007, 315(5811): 490 – 493.
- [29] Chen C, Rosenblatt S, Bolotin K I, et al. Performance of Monolayer Graphene Nanomechanical Resonators with Electrical Readout[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(12): 861 – 867.
- [30] Zande A M V D, Barton R A, Alden J, et al. Large-scale Arrays of Single-layer Graphene Resonators[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(12): 4869 – 4873.
- [31] Atalaya J, Isacson A, Kinaret J M. Continuum Elastic Modeling of Graphene Resonators [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(12): 4196 – 4200.
- [32] Arash B, Wang Q. Vibration of Single and Double Layered Graphene Sheets[J]. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*, 2011, 2(1): 011012 – 011018.
- [33] Kang J W, Kim H W, Kim K S, et al. Molecular Dynamics Modeling and Simulation of a Graphene based Nanoelectromechanical Resonator[J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13(4): 789 – 794.
- [34] Kwon O K, Lee J H, Park J, et al. Molecular Dynamics Simulation Study on Graphene-nanoribbon-resonators Tuned by Adjusting Axial Strain[J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13(2): 360 – 365.
- [35] 张晨霄. 单层石墨烯谐振子谐振特性研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2017.
- [36] Jiang S, Shi S, Wang X. Nanomechanics and Vibration Analysis of Graphene Sheets Via a 2D Plate Model[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2013, 47(4): 45104 – 45111.
- [37] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of Graphene-based Nanosheets Via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558 – 1565.
- [38] Ju H M, Huh S H, Choi S H, et al. Structures of Thermally and Chemically Reduced Graphene [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(3): 357 – 360.
- [39] Wang H, Robinson J T, Li X, et al. Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(29): 9910 – 9911.
- [40] Sprinkle M, Ruan M, Hu Y, et al. Scalable Templated Growth of Graphene Nanoribbons on SiC[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(10): 727 – 31.
- [41] Gao M, Pan Y, Huang L, et al. Epitaxial Growth and Structural Property of Graphene on Pt(111) [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(3): 666.
- [42] Mao J, Huang L, Pan Y, et al. Silicon Layer Intercalation of Centimeter-scale, Epitaxially Grown Monolayer Graphene on Ru(0001) [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(9): 093101.
- [43] Reina A, Jia X, Ho J, et al. Layer Area, Few-layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(1): 30 – 35.
- [44] Li X, Cai W, An J, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312 – 1314.
- [45] Wei D, Liu Y, Zhang H, et al. Scalable Synthesis of Few-Layer Graphene Ribbons with Controlled Morphologies by a Template Method and Their Applications in Nanoelectromechanical Switches[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(31): 11147 – 11154.
- [46] Liang X, Sperling B A, Calizo I, et al. Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene [J]. *Acs Nano*, 2011, 5(11): 9144 – 9153.
- [47] Lin Y C, Jin C, Lee J C, et al. Clean Transfer of Graphene for Isolation and Suspension[J]. *Acs Nano*, 2011, 5(3): 2362 – 2368.
- [48] Jiang S, Gong X, Guo X, et al. Potential Application of Graphene Nanomechanical Resonator as Pressure Sensor[J]. *Solid State Communications*, 2014, 193: 30 – 33.
- [49] 庠玉梅. 谐振式石墨烯膜压力传感效应研究[D]. 北京: 北京航空航天大学, 2017.
- [50] 樊尚春, 赵鹏程, 邢维巍. 一种双石墨烯谐振梁式压力传感器: CN106918420A[P]. 2017 – 07 – 04.
- [51] Sakhaee-Pour A, Ahmadian M T, Vafai A. Applications of Single-layered Graphene Sheets as Mass Sensors and Atomistic Dust Detectors[J]. *Solid State Communications*, 2008, 145(4): 168 – 172.
- [52] Kwon O K, Kim K S, Park J, et al. Molecular Dynamics Modeling and Simulations of Graphene-nanoribbon-resonator-based Nanobalance as Yoctogram Resolution Detector [J]. *Computational Materials Science*, 2013, 67: 329 – 333.
- [53] Fazelzadeh S A, Ghavanloo E. Nanoscale Mass Sensing Based on Vibration of Single-layered Graphene Sheet in Thermal Environments[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2014, 30(1): 84 – 91.
- [54] Karli ċ i ć D, Kozi ć P, Adhikari S, et al. Nonlocal Mass-nanosensor Model Based on the Damped Vibration of Single-

layer Graphene Sheet Influenced by In-plane Magnetic Field [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2015, 96: 132 - 142.

- [55] Natsuki T, Shi J X, Ni Q Q. Vibration Analysis of Nanomechanical Mass Sensor Using Double-layered Graphene Sheets Resonators [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114 (9): 4469.
- [56] Dai M D, Kim C W, Eom K. Nonlinear Vibration Behavior of Graphene Resonators and Their Applications in Sensitive Mass Detection [J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7(1): 1 - 10.
- [57] Kang J W, Lee J H, Hwang H J, et al. Developing Accelerometer Based on Graphene Nanoribbon Resonators [J]. Physics Letters A, 2012, 376(45): 3248 - 3255.
- [58] Hurst A M, Lee S, Cha W, et al. A Graphene Accelerometer [C]// IEEE International Conference on MICRO Electro Mechanical Systems, 2015: 865 - 868.
- [59] Lee S, Chen C, Deshpande V V, et al. Electrically Integrated SU - 8 Clamped Graphene Drum Resonators for Strain Engineering [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102 (15): 153101.
- [60] Jie W, Hu F, Wang X, et al. Acceleration Sensing Based on Graphene Resonator [C]// International Conference on Photonics and Optical Engineering. International Society for Optics and Photonics, 2017: 102562E.
- [61] 樊尚春, 石福涛, 邢维巍. 一种差动式石墨烯谐振梁加速度传感器: CN107015025A [P]. 2017 - 08 - 04.
- [62] 樊尚春, 刘广玉. 新型传感技术及应用 [M]. 2 版. 北京: 中国电力出版社, 2011.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61773045, 61721091); 长江学者和创新团队发展计划资助(IRT_16R02)

作者简介



樊尚春(1962 -), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 主要学术方向为谐振式传感器、智能化传感技术。中国仪器仪表学会专家委员会委员, 传感器分会副理事长; 教育部“航空航天先进传感技术”创新团队带头人; 工信部“量子传感技术”重点实验室主任;

校学术委员会副主任; IEEE 高级会员。

1990 年获得北京航空航天大学仪器科学与技术专业博士学位, 同年留校任教至今。主持完成国家自然科学基金科学仪器专项、面上项目、国家重大科学仪器专项子任务、国家“863 计划”等十多项课题。以第一完成人, 获得国家科技进步二等奖 1 项、国家技术发明二等奖 1 项; 授权国家发明专利 50 多项; 发表 SCI 收录论文 60 多篇。完成“十二五”国家重点出版物两本, 国家“十一五”规划教材两本。国务院特殊津贴获得者、北京市优秀教师, 北京市教学名师。负责并主讲国家精品课、国家精品资源共享课“传感器技术及应用”。



朱黎明(1994 -), 男, 硕士研究生, 研究方向为 MEMS 谐振式传感器。2016 年本科毕业于电子科技大学自动化工程学院, 2016 - 2019 年就读于北京航空航天大学仪器科学与光电工程学院。



邢维巍(1973 -), 男, 副教授, 博士, 中国计量测试学会压力计量专业委员会委员。

1999 年到北京航空航天大学工作至今, 2008 年获博士学位, 主持承担了国家自然科学基金、创新特区项目、航天基金、航空基金、总装基金等项目, 获得国家级科技奖 2 项, 省部级科技奖 2 项。授权发明专利 10 余项, 发表学术论文 30 余篇。