

08

Динамика заполнения дираковского конуса в условиях полевого эффекта на электрохимическом интерфейсе графена

© А.В. Бутко, В.Ю. Бутко, Ю.А. Кумзеров

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: vladimirbutko@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 17 февраля 2026 г.

Принято к публикации 19 февраля 2026 г.

Динамика накопления заряда на электрохимическом интерфейсе графена важна для конденсаторных, аккумуляторных и сенсорных приложений. Эта динамика зависит от квантовой емкости и времени заполнения дираковского конуса (τ) в графене в условиях полевого эффекта. На основе анализа литературных данных импедансной спектроскопии электрохимических интерфейсов графена с водой и водными растворами серной кислоты установлено, что значения τ для этих случаев равны порядка 0.4 и 0.022 s соответственно. Такие величины согласуются с предположением о том, что на этих интерфейсах τ определяется временем перестройки молекул (поляризованных для воды и заряженных для растворов кислот), и измерение τ перспективно для создания молекулярных сенсоров.

Ключевые слова: квантовая емкость, графен, интерфейс, сенсор, время релаксации.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.11.62859.20589

Интерфейсы графена с растворами различных молекул используются, в частности, в перспективных конденсаторных и аккумуляторных устройствах [1–4], химических и биологических сенсорах [5–8]. Эквивалентная схема для определения емкости электрохимического интерфейса графена [9–11] представлена на рис. 1.

Частотно-зависимая емкость двойного слоя (C_{dl}) определяется отношением заряда двойного слоя, накопленного за период (T) приложенного напряжения, к этому напряжению. Электростатическая емкость двойного слоя (C_{dl0}) является пределом C_{dl} при T , стремящемся к бесконечности, и традиционно оценивается как емкость плоскостепенного конденсатора с расстоянием между электродами, равным радиусу молекулярного иона [9], при этом пренебрегается ее зависимостью от напряжения. Квантовая емкость (C_q) [12] играет важную роль в низкоразмерных системах с малой плотностью состояний носителей заряда, таких как графен. C_q для графена зависит от прикладываемого напряжения, и эта зависимость определяется заполнением или опустошением дираковского конуса [13] при изменении напряжения [9]. Несмотря на важность C_q для практических приложений и большой интерес к ее изучению, частотная динамика заполнения и опустошения дираковского конуса в условиях полевого эффекта для электрохимических

интерфейсов графена недостаточно исследована [1,11]. В нашей недавней работе [11] был обнаружен временной порог порядка 0.1–1 s для зависимости емкости на интерфейсе графена (C_{int}) с водой от напряжения. Так как временная динамика C_{int} играет определенную роль для различных электрохимических графеновых интерфейсов, для практических приложений важно понять, насколько общей является такая временная динамика. До настоящего времени схожая динамика для других электрохимических графеновых интерфейсов подробно не анализировалась. Таким образом, важны выявление и анализ похожей динамики емкости для других электрохимических графеновых интерфейсов, а также разработка модели для ее объяснения.

Исходные данные о зависимости емкости от частоты при различных значениях напряжения взяты нами из работ [1,11]. Приведенные на рис. 2, *a* и *b* зависимости от частоты емкости C_{int} графена с водой [11] и графеновых нанолент с одномолярным раствором серной кислоты [1] получены после выполненной нами нормировки исходных значений C_{int} на ее значения вблизи точки Дирака (определялись как минимальные значения емкости в зависимости от напряжения) при различных частотах. Данная нормировка обеспечивает наглядное представление частотной динамики зависящей от напряжения C_{int} . Из рис. 2, *a* и *b* видно, что динамика для этих экспериментов качественно схожа и что в результатах обеих работ присутствует характерный временной предел (время релаксации) (τ), при значениях T , больших этого предела, резко усиливается зависимость C_{int} от напряжения. Из рис. 2, *a* и *b* также видно, что значения τ для емкости интерфейса графена с водой и раствором серной кислоты равны порядка 0.4 и 0.022 s соответственно. Временная динамика C_{int} в [1,11] не

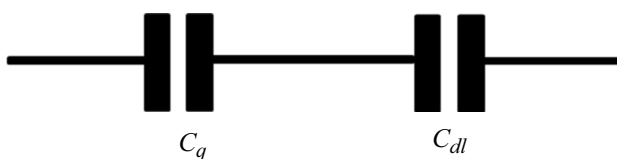


Рис. 1. Эквивалентная схема емкости электрохимического интерфейса графена.

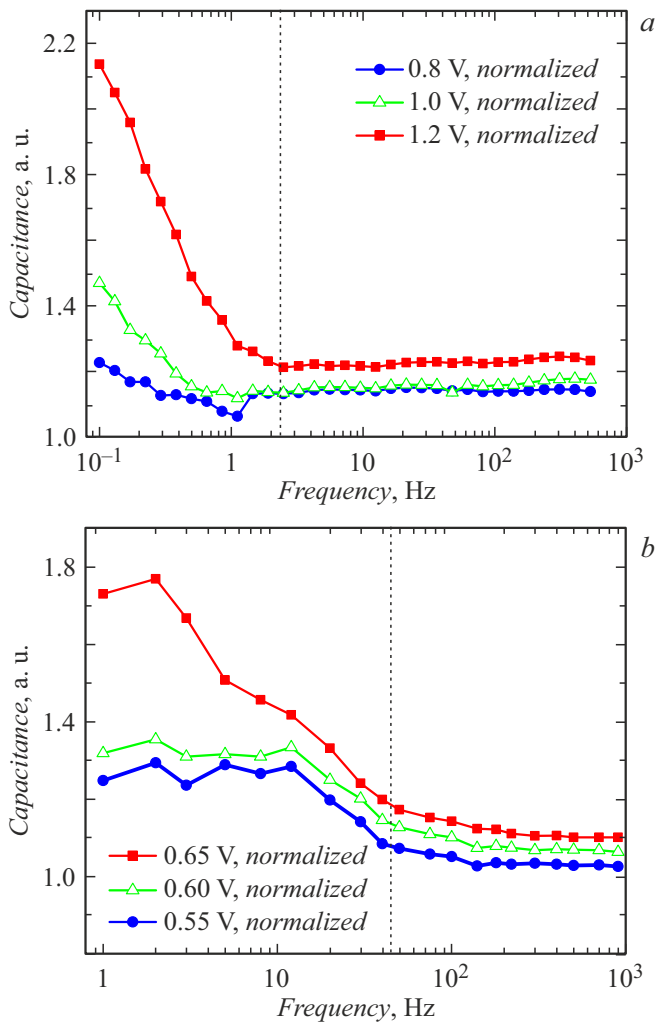


Рис. 2. Экспериментальные зависимости емкости от частоты при различных значениях напряжения, прикладываемого к интерфейсу графена с водой [11] (a) и с одномолярным раствором серной кислоты [1] (b), после проведения нормировки на емкость, измеренную в этих работах вблизи точки Дирака. Пунктирные линии соответствуют временам релаксации емкости на этих электрохимических интерфейсах.

была ясно объяснена, поэтому в настоящей работе для этого предложена следующая модель.

Наблюдаемая зависимость C_{int} от напряжения обусловлена зависимостью C_q от напряжения с достижением минимума измеряемой емкости ([1] и [11]) при переходе через точку Дирака (см., например, [9]). Зависимость C_q от напряжения вблизи точки Дирака для стационарного случая дается следующей формулой [9]:

$$C_q \approx (2e^3 V_{ch}) / (\pi \hbar^2 v_F^2),$$

где \hbar — постоянная Планка, e — заряд электрона, $v_F \approx c/300$ — ферми-скорость дираковских электронов, c — скорость света, V_{ch} — потенциал, приложенный к графену. Значения τ при этом определяются временами заполнения или опустошения дираковского конуса, необ-

ходимыми системе для изменения C_q при изменении уровня электрохимического потенциала в графене в условиях полевого эффекта. Модель полевого эффекта в полупроводниковых полевых транзисторах [14,15] традиционно рассматривает управление плотностью носителей заряда в полупроводниках путем изменения плотности заряда на затворе, компенсирующего пространственный заряд в полупроводниках. В настоящей модели для электрохимического интерфейса графена мы рассматриваем схожий механизм управления плотностью носителей заряда в графене за счет формирования интерфейсных молекулярных заряженных наноструктур, компенсирующих носители заряда в графене. Благодаря такой компенсации заряд, накопленный в графене, является равным по модулю молекулярному заряду, накопленному на его электрохимическом интерфейсе. Отметим, что перемещения электронов между графеном и молекулами воды обычно практически невозможны, так как рассматриваемый интерфейс с углеродом формирует блокирующий контакт [16]. Несмотря на то что авторы работы [1] предполагали существенность псевдоемкостных реакций на электрохимическом интерфейсе с графеновыми нанолентами, утверждение о блокирующем контакте в значительной степени подтверждается также для этого случая. В их эксперименте в области низких частот наблюдается значительное превышение (до 6 раз при 1 Hz) емкости над псевдоемкостью (см. рис. 3E в [1]). Важно отметить также, что реальное превышение электростатической емкости над псевдоемкостью, вероятно, еще больше из-за занижения оценки C_{dl0} , связанной с неполной зарядкой C_{dl0} за период напряжения в исследуемом частотном диапазоне. Поэтому в настоящей модели мы в первом приближении пренебрегаем фарадеевскими процессами и псевдоемкостью и используем эквивалентную схему C_{int} на рис. 1. Отметим также, что уровень концентрации дефектов и примесей в исследуемом графене, которые могли бы влиять на емкость [17], достаточно низок (порядка $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) [18]. Появление дополнительных носителей заряда в графене при полевым эффекте, вероятно, происходит в результате их транспорта с омических металлических контактов на графене в процессе зарядки интерфейсной емкости. Для анализируемых условий значительных гистерезисных эффектов не наблюдалось, поэтому в настоящей работе мы рассматриваем случай электростатического взаимодействия между носителями заряда в графене с молекулярными зарядами на его интерфейсе без учета каких-либо химических или квазихимических связей между ними [18,19]. Таким образом, модель объясняет зависимость C_{int} от напряжения зависимостью C_q от напряжения. В то же время в силу полевого эффекта временная динамика зависящей от напряжения C_{int} определяется временной динамикой C_{dl} вследствие обычно более длительных времен релаксации процессов накопления молекулярных зарядов (рис. 1, 3, a и b), более длительных по сравнению с временами релаксации

электронных процессов при заполнении или опустошении конуса Дирака в графене в том, случае если бы интерфейсная компенсация накопленного в нем заряда была сколь угодно быстрой. Зависимость C_{dl} от частоты активно исследовалась для неграфеновых электродов. Традиционно для них наблюдалось повышение C_{dl} при уменьшении частоты (см., например, [20]), что соответствует более полной зарядке C_{dl0} за больший период напряжения.

Для случая интерфейса графена с деионизированной водой ее pH составляет 7, концентрация ионов водорода 10^{-7} mol/l, и число ионов H^+ в воде вблизи графена недостаточно для формирования двойного слоя с плотностью молекулярных зарядов на интерфейсе порядка $5.6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (эта оценка получена при типичном значении $C_{dl} \approx 9 \mu\text{F/cm}^2$ [3] и напряжении порядка 1 V). При формировании двойного слоя на электрохимическом интерфейсе графена с водой положительно заряженная водородная часть поляризованной молекулы воды располагается ближе к отрицательно заряженному электроду графена, чем отрицательно заряженная часть молекулы воды. Поэтому представляется естественным, что π -электроны графена, по крайней мере частично, компенсируются положительной частью таких молекул, реализуя полевой эффект. Основным типом молекул, участвующих в обеспечении полевого эффекта для этого случая, являются диполи молекул воды с массой порядка 18 a.m.u. (рис. 3, a). В то же время для интерфейса графена с одномолярным водным раствором серной кислоты концентрация ионов H^+ при полной диссоциации примерно в $2 \cdot 10^7$ раз выше, чем в воде. Это обеспечивает возможность реализации полевого эффекта на графеновом электроде благодаря электростатической компенсации электронного заряда в графене ионами водорода H^+ массой порядка 1 a.m.u. (рис. 3, b).

Время перестройки молекулярных наноструктур на интерфейсе в общем случае зависит от типа формирующих их молекул, концентрации этих молекул и других параметров раствора, определение которых часто является важной практической задачей. Поэтому измерение τ перспективно для создания на основе графена новых молекулярных сенсоров, обеспечивающих детектирование H^+ и других молекулярных ионов, участвующих в формировании двойного слоя в электролитах.

В ходе дальнейших исследований низкочастотной импедансной спектроскопии предстоит установить область применимости анализируемых эффектов как с точки зрения использования различных типов графенов и родственных им наноструктур, так и с точки зрения сенсорного отклика для различных химических и биологических растворов. Результаты настоящей работы важно учитывать при проектировании конденсаторов, аккумуляторов, химических и биологических сенсоров нового поколения.

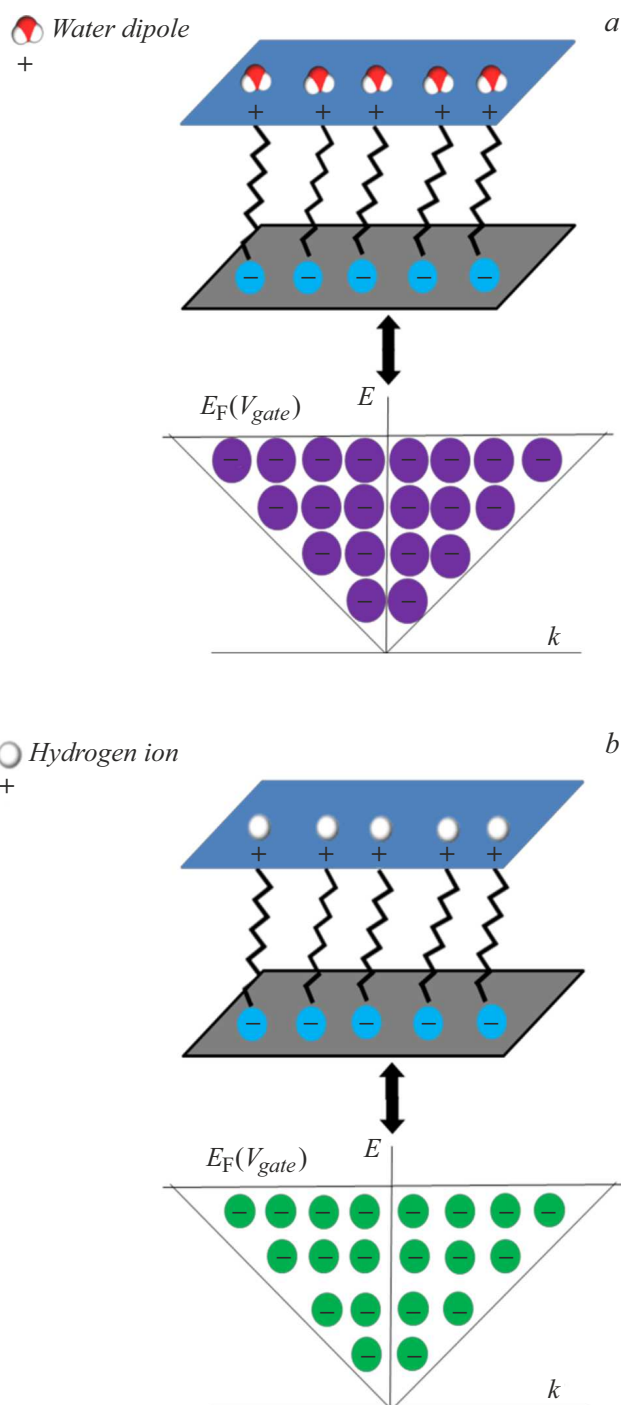


Рис. 3. Схематическое изображение электрохимического интерфейса графена с водой (a) и с водным раствором серной кислоты (b) в условиях полевого эффекта. Представлены также схематические изображения соответствующих конусов Дирака.

Благодарности

Авторы благодарны за помощь В.Ю. Давыдову, А.А. Лебедеву, С.П. Лебедеву, И.А. Елисееву, А.А. Сысоевой и А.В. Фокину.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет государственного задания.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Qorbani, A. Esfandiari, H. Mehdipour, M. Chaigneau, A. Irajizad, A.Z. Moshfegh, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (5), 3665 (2019). DOI: 10.1021/acsaem.9b00375
- [2] М.Е. Компан, В.Г. Малышкин, *Письма в ЖТФ*, **41** (8), 1 (2015). [M.E. Kompan, V.G. Malyshekin, *Tech. Phys. Lett.*, **41** (4), 359 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015040264].
- [3] A.V. Butko, V.Y. Butko, Y.A. Kumzerov, *Int. J. Mol. Sci.*, **24** (13), 10861 (2023). DOI: 10.3390/ijms241310861
- [4] Y.V. Fedoseeva, E.V. Shlyakhova, A.A. Vorfolomeeva, A.A. Zaguzina, A.D. Fedorenko, M.A. Grebenkina, E.A. Maksimovskii, Y.V. Shubin, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, *J. Energy Storage*, **98**, 113050 (2024). DOI: 10.1016/j.est.2024.113050
- [5] P.K. Ang, W. Chen, A.T. Wee, K.P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (44), 14392 (2008). DOI: 10.1021/ja805090z
- [6] А.А. Лебедев, В.Ю. Давыдов, С.Н. Новиков, Д.П. Литвин, Ю.Н. Макаров, В.Б. Климович, М.П. Самойлович, *Письма в ЖТФ*, **42** (14), 28 (2016). [A.A. Lebedev, V.Yu. Davydov, S.N. Novikov, D.P. Litvin, Yu.N. Makarov, V.B. Klimovich, M.P. Samoilovich, *Tech. Phys. Lett.*, **42** (7), 729 (2016). DOI: 10.1134/S1063785016070233].
- [7] A.V. Butko, V.Y. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, V.Y. Davydov, I.A. Eliseyev, Y.A. Kumzerov, *J. Appl. Phys.*, **128** (21), 215302 (2020). DOI: 10.1063/5.0028108
- [8] N.S. Struchkov, A.V. Romashkin, M.K. Rabchinskii, S.D. Saveliev, P.D. Cherviakova, R.G. Chumakov, V.K. Nevolin, A.S. Varezchnikov, A.V. Emelianov, *Sensors Actuators B*, **417**, 136088 (2024). DOI: 10.1016/j.snb.2024.136088
- [9] J. Xia, F. Chen, J. Li, N. Tao, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 505 (2009). DOI: 10.1038/nnano.2009.177
- [10] I. Heller, S. Chatoor, J. Männik, M.A. Zevenbergen, C. Dekker, S.G. Lemay, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (48), 17149 (2010). DOI: 10.1021/ja104850n
- [11] A.V. Butko, V.Y. Butko, Y.A. Kumzerov, *Int. J. Mol. Sci.*, **25** (18), 10083 (2024). DOI: 10.3390/ijms251810083
- [12] S. Luryi, *Appl. Phys. Lett.*, **52** (6), 501 (1988). DOI: 10.1063/1.99649
- [13] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature*, **438**, 197 (2005). DOI: 10.1038/nature04233
- [14] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices* (Wiley, N.Y., 1981), p. 335.
- [15] V.Y. Butko, X. Chi, D.V. Lang, A.P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4773 (2003). DOI: 10.1063/1.1631736
- [16] B.E. Conway. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications* (Kluwer Academic Publ., N.Y., 1999), p. 105–181.
- [17] В.А. Кисленко, С.В. Павлов, М.В. Федоров, С.А. Кисленко, *Письма в ЖЭТФ*, **114** (5), 311 (2021). DOI: 10.31857/S1234567821170043 [V.A. Kislenco, S.V. Pavlov, M.V. Fedorov, S.A. Kislenco, *JETP Lett.*, **114** (5), 263 (2021). DOI: 10.1134/S0021364021170021].
- [18] A.V. Butko, V.Y. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, V.Y. Davydov, A.N. Smirnov, I.A. Eliseyev, M.S. Dunaevskiy, Y.A. Kumzerov, *Appl. Surf. Sci.*, **444**, 36 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.007
- [19] С.Ю. Давыдов, *Письма в ЖТФ*, **40** (13), 52 (2014). [S.Yu. Davydov, *Tech. Phys. Lett.*, **40** (7), 565 (2014). DOI: 10.1134/S1063785014070037].
- [20] K.J. Aok, *J. Electroanal. Chem.*, **779**, 117 (2016). DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.04.026