

18,12,13

## Учет квантовой емкости и подвижности носителей заряда для оптимизации сенсорного отклика в графеновых транзисторах

© А.В. Бутко, В.Ю. Бутко<sup>✉</sup>, Ю.А. Кумзеров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>✉</sup> E-mail: vladimirybutko@gmail.com

Поступила в Редакцию 16 июля 2022 г.

В окончательной редакции 8 августа 2022 г.

Принята к публикации 8 августа 2022 г.

Зарядовая плотность молекул ( $N_m$ ) в гибридных наноструктурах, формируемых на интерфейсе графена в графеновых полевых транзисторах с жидкими затворными изоляторами (SGFETs), определяет селективный отклик создаваемых на их основе химических и биологических сенсоров. Для оптимизации этого отклика важно установить то, как он зависит от характеристик SGFETs, функционально связанных с  $N_m$ , в том числе от квантовой емкости графена ( $C_q$ ) и от подвижности в нем носителей заряда ( $\mu$ ). Предлагаемая модель отклика показывает, что он мал для затворных напряжений ( $V_{gate}$ ), вблизи минимума проводимости графена (точка Дирака) и возрастает с увеличением  $V_{gate}$  при достижении  $C_q$  пороговых значений, близких к емкости двойного слоя ( $C_{dl}$ ) в SGFETs. Предсказывается также падение отклика при дальнейшем увеличении  $V_{gate}$  для случая более сильной зависимости  $\mu$  от  $N_m$ , чем  $\mu \propto 1/N_m$ . Сопоставление выводов модели с литературными данными для графеновых SGFETs на основе водных растворов лизина согласуется с предположением, что оптимальное для эффективного отклика соотношение  $C_q \approx C_{dl}$  достигается при отсчитываемом от точки Дирака напряжении  $V_{gate}$  в диапазоне (0.5–1.4) V.

**Ключевые слова:** графен, гибридные наноструктуры, транзисторные сенсоры, подвижность, интерфейс.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53666.441

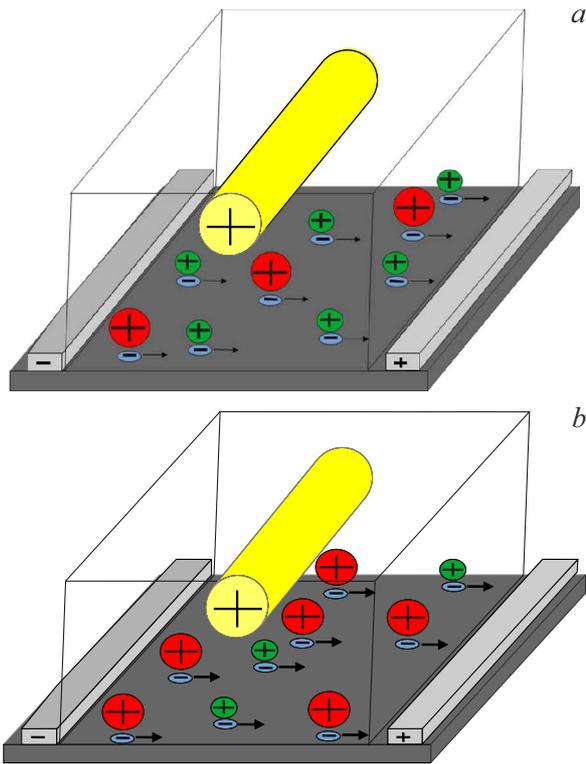
### 1. Введение

Полевые транзисторы с жидкими затворными изоляторами (SGFETs) перспективны для создания химических и биологических сенсоров нового поколения [1–11]. Их сенсорный отклик определяется гибридными наноструктурами, формируемыми на интерфейсе графена в SGFETs за счет квазистационарной электростатической связи [8,9] между носителями заряда в графене и зарядами различных молекул, расположенных на его интерфейсе с жидким затворным изолятором см. рис. 1, *a* и *b*. Несмотря на большое количество работ, посвященных созданию эффективных SGFET сенсоров, установление оптимальных параметров для сенсорного отклика требует дополнительных исследований. Поэтому мы предлагаем простую модель для определения оптимальных параметров напряжения на затворе в SGFETs на основе графена для получения селективного, в зависимости от вида детектируемых молекул, отклика сенсора. В связи с общим характером используемого подхода основные выводы данной работы можно применить для различных SGFET сенсоров (например, SGFETs на основе углеродных нанотрубок и полупроводниковых тонких пленок). Модель основана лишь на достаточно малой величине квантовой емкости ( $C_q$ ) исследуемых наноструктур [12–14] и на том, что условие  $C_{dl} \approx C_q$  может быть выполнено при напряжениях на затворе, достижимых в практически реализуемых SGFETs.

### 2. Модель сенсорного отклика в графеновых GFETs

Плотность тока в графене дается известной формулой  $j = env$ , в которой  $e$  — заряд электрона,  $n$  — плотность носителей заряда, а  $v$  — усредненная скорость носителей заряда, движущихся под действием напряжения между стоком и истоком в SGFETs. Поверхностная проводимость ( $\sigma$ ) может быть рассчитана с помощью формулы  $\sigma = en\mu$ , в которой  $\mu$  — подвижность носителей заряда в графене. Подвижность носителей заряда может быть получена на основе выражения  $\mu = (e/2m)\tau$ , в котором  $m$  — это масса носителей заряда, а  $\tau$  — среднее время между рассеяниями носителей заряда в графене. Это время, в наибольшей степени, зависит от средних времен рассеяния на заряженных дефектах в графене ( $\tau_0$ ) и на зарядах молекул, расположенных на интерфейсе графена ( $\tau_m$ ),  $1/\tau \approx 1/\tau_0 + 1/\tau_m$ .

Из этого выражения видно, что при малых значениях  $V_{gate}$  (уменьшение  $V_{gate}$  обычно увеличивает  $\tau_m$ )  $\mu$  ограничено сверху из-за наличия дефектов в графене (см. рис. 2, *a*) (этот вывод остается в силе и в случае возможной частичной компенсации зарядов примесей в графене зарядами, вносимыми этими молекулами). В тоже время, при больших  $V_{gate}$  первым членом в этом выражении можно пренебречь и  $\mu$ , в первую очередь, зависит от  $N_m$  (см. рис. 2, *b*). В научной литературе сообщается о различных зависимостях  $\mu$  от  $N_m$  для разных типов

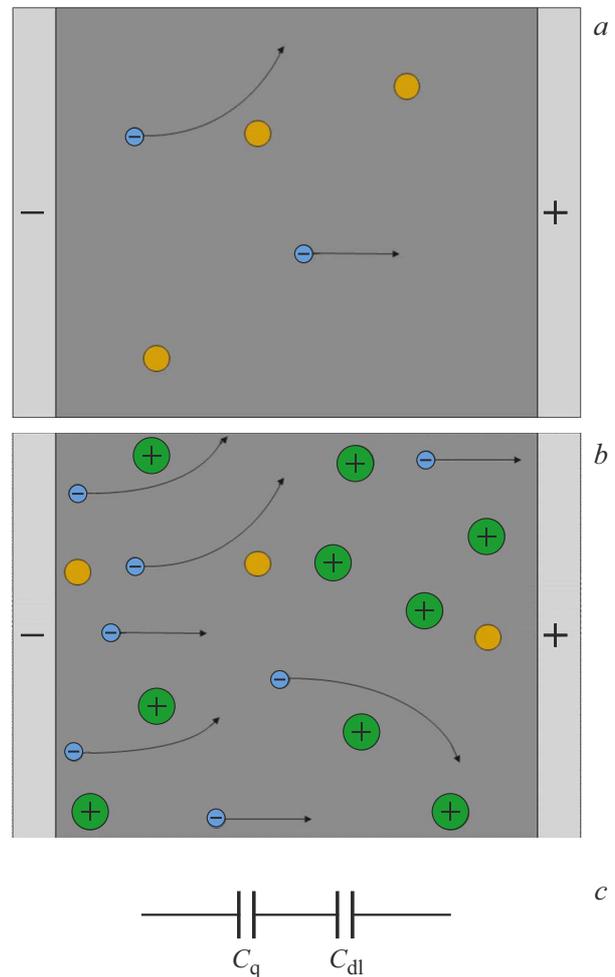


**Рис. 1.** *a* — схематическое изображение SGFET для жидкого затворного изолятора типа (1), содержащего малую концентрацию детектируемых молекулярных ионов (большие красные кружки) и другие ионы (маленькие зеленые кружки), например, ионы гидрония. *b* — схематическое изображение SGFET для жидкого затворного изолятора типа (2), содержащего большую, чем на рис. 1, *a* концентрацию детектируемых молекулярных ионов (большие красные кружки) и другие ионы (маленькие зеленые кружки), например, ионы гидрония.

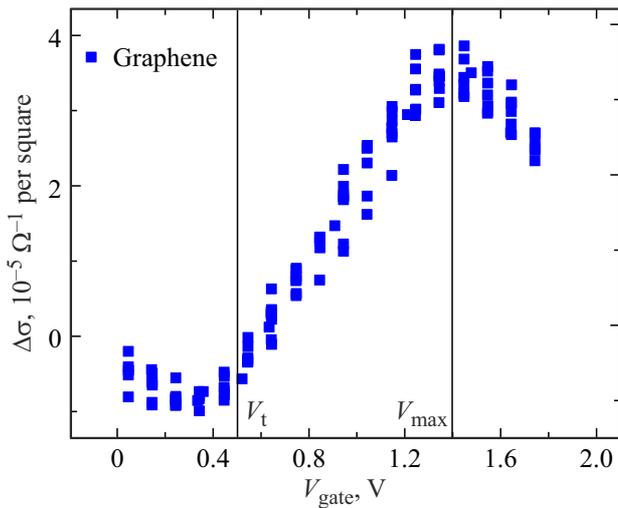
графеновых SGFETs, в том числе,  $\mu \propto 1/N_m^x$ , где  $x$  — показатель степени, равный 0,3, 1/2 и 1 [10,11,14].

Плотность носителей заряда в графене дается формулой  $n = n_0 + n_m$ , в которой  $n_0$  первоначальная плотность носителей заряда в графене, связанная с примесями и другими дефектами графена, а  $n_m$  плотность носителей заряда в графене, вызванная накоплением зарядов молекул на интерфейсе графена с жидким затворным изолятором в SGFETs (см. рис. 2, *a* и 2, *b*).  $n_m$  может быть представлена, как сумма двух членов  $n_{m0}$  и  $n_{m\text{gate}}$ . Плотность носителей заряда  $n_{m0}$  не зависит от прикладываемого напряжения на затворе, а, как свидетельствуют данные по проводимости графена в SGFETs [1], в первую очередь, зависит от pH жидкого затворного изолятора. Таким образом,  $n_{m0}$  соответствует сенсорному отклику, не являющимся селективным к типу детектируемых молекул.  $n_{m\text{gate}}$  плотность носителей заряда, зависящая от накопления зарядов молекул на интерфейсе графена в SGFETs под действием напряжения на затворе. Плотность  $n_{m\text{gate}}$  может быть рассчитана по формуле  $n_{m\text{gate}} = CV_{\text{gate}}/e$ , где  $C$  — емкость на

интерфейсе графена и жидкого затворного изолятора в SGFETs. Для определения  $C$  мы, аналогично другим группам [11,14,15], рассматриваем эквивалентную схему интерфейса в SGFET на основе графена, как состоящую из двух последовательно включенных емкостей (см. рис. 2, *c*). Емкость такой схемы  $C = C_q C_{\text{dl}} / (C_q + C_{\text{dl}})$ , где  $C_q$  и  $C_{\text{dl}}$  это квантовая емкость графена и емкость двойного слоя на интерфейсе графена, соответственно [11,14,15]. В случае низких температур  $kT \ll eV_{\text{ch}}$ , где  $k$  — постоянная Больцмана, а  $V_{\text{ch}}$  — потенциал графена,  $C_q \approx 2e^2 n^{1/2} / (\hbar v_F (\pi)^{1/2})$  [13,14], где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $v_F$  — скорость Ферми Дираковских электронов. Как видно из этой формулы,  $C_q$  увеличивается при увеличении плотности носителей заряда в графене.



**Рис. 2.** *a* — схематическое изображение транспорта электронов (синие кружки) в графене при их рассеянии лишь на примесях (оранжевые кружки). *b* — схематическое изображение транспорта электронов (синие кружки) в графеновом SGFET при их рассеянии на примесях (оранжевые кружки) и на зарядах молекул (большие зеленые кружки), расположенных на интерфейсе графена с жидким затворным изолятором. *c* — ёмкостная эквивалентная схема накопления зарядовой плотности на поверхности графена при приложении затворного напряжения в SGFETs.



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость сенсорного отклика при добавлении к воде молекул лизина от напряжения на затворе для графеновых SGFETs. Эта зависимость получена с использованием данных, представленных для воды и раствора лизина в воде (концентрация  $n_2$ ) на рис. 3, *a* работы [7]. При построении осуществлен сдвиг затворного напряжения на 0.65 V для соответствия начала отсчета точке Дирака.

Двойной электрический слой образуется на интерфейсе графена за счет накопления смеси поляризованных и ионизованных молекул. Емкость этого слоя, в общем случае, зависит от типа и размера этих молекул (см., например, [14]). Поэтому изменение емкости этого слоя при различных концентрациях детектируемых молекул в жидком затворном изоляторе (см. рис. 1, *a* и 1, *b*) можно рассматривать в качестве основы сенсорного отклика, селективно зависящего от типа и размера молекул. В отличие от квантовой емкости, обычно предполагается, что  $C_{dl}$  не зависит от  $V_{gate}$  и  $n$  [11,14,15]. Таким образом, для оптимизации сенсорного отклика, контролируя  $V_{gate}$ , есть возможность менять  $n$ , а, следовательно, и соотношение между величинами  $C_q$  и  $C_{dl}$ . В качестве исследуемого отклика мы будем рассматривать разницу в проводимости графена при различных концентрациях детектируемых молекул ( $N_{dm} = N_{dm1}$  и  $N_{dm} = N_{dm2}$ ) в жидком затворном изоляторе:  $\Delta\sigma = \sigma(N_{dm1}) - \sigma(N_{dm2})$ . Для оптимизации эффективности такого отклика по затворному напряжению это выражение можно записать в виде

$$\Delta\sigma = \text{const1} \left( (n_0 + n_{m0} + C(N_{dm1})V_{gate}/e)^{1-x} - (n_0 + n_{m0} + C(N_{dm2})V_{gate}/e)^{1-x} \right),$$

где  $\text{const1}$  — не зависящая от  $V_{gate}$  и от  $N_{dm}$  константа,  $C(N_{dm1})$  и  $C(N_{dm2})$  — емкости интерфейса, в общем случае, зависящие от  $N_{dm}$ .

Рассмотрим  $\Delta\sigma$  в двух предельных случаях.

1.  $V_{gate}$  близко к напряжению, соответствующему точке Дирака [1] (напряжение, при котором наблюдается

минимальная проводимость графена, и меняется тип носителей заряда в графене с электронного на дырочный или наоборот). Для этого случая, как отмечалось выше,  $\mu$  ограничена сверху наличием дефектов в графене. В то же время, из формулы для квантовой емкости видно, что ( $C_q \sim n^{1/2}$ ). Учитывая, что в точке Дирака  $n_m$  минимальна, можно сделать вывод, что при приближении  $V_{gate}$  к этой точке плотность носителей заряда мала и  $C_q \ll C_{dl}$ . В этом случае проводимость графена в SGFETs, в первую очередь, определяется  $C_q$ , не зависящей от  $N_{dm}$ , и мы получаем, что  $\Delta\sigma$  будет близко к нулю.

2.  $V_{gate}$  достаточно велико, для обеспечения выполнения соотношения  $C_{dl} \ll C_q$ . В этом случае интерфейсная емкость  $C$  и измеряемая проводимость, в основном, зависят от  $C_{dl}$ . Поэтому в этом случае возможно селективное детектирование молекул, содержащихся в жидком затворном изоляторе. Важно отметить, что эффективность детектирования молекул снижается за счет уменьшения подвижности носителей заряда в графене при формировании интерфейсных молекулярных Кулоновских центров рассеяния [10,11,16]. С учетом указанных ранее зависимостей  $\mu$  от  $N_m$ , получаем.

$$\Delta\sigma = \text{const2}(V_{gate})^{1-x} (C_{dl}^{1-x}(N_{dm1}) - C_{dl}^{1-x}(N_{dm2})),$$

где  $\text{const2}$  — не зависящая от  $V_{gate}$  и от  $N_{dm}$  константа. Из этого выражения видно, что знак и величина изменения проводимости графена для каждого типа детектируемых молекул определяется, в первую очередь, зависимостью  $C_{dl}$  от их концентрации. Также видно, что из-за различных зависимостей подвижности (показатель степени  $x$ ) сенсорный отклик при увеличении  $V_{gate}$  может демонстрировать разную степень роста. Для случая более сильной зависимости  $\mu$  от  $N_m$ , чем  $\mu \propto 1/N_m$  после выполнения условия  $C_q \approx C_{dl}$  может наблюдаться падение селективного сенсорного отклика при дальнейшем увеличении  $V_{gate}$ . Таким образом, для этого случая модель предсказывает его оптимум. Кроме того, в практически важных случаях величина  $V_{gate}$  обычно ограничена. Например, в водных растворах при большой величине  $V_{gate}$  возможно проведение реакции электролиза, приводящей к изменению ионного состава исследуемых затворных изоляторов. Поэтому рассматриваемый предельный случай может обеспечить селективный сенсорный отклик, но в ряде важных случаев не эффективен или не реализуем на практике.

Промежуточный случай величин  $V_{gate}$ , при которых  $C_q \approx C_{dl}$  представляет практический интерес, поскольку для него также возможен селективный сенсорный отклик, как и для второго предельного случая и, кроме того, отсутствуют его недостатки, связанные с дополнительным снижением подвижности носителей заряда в графене и со слишком высоким уровнем напряжения на затворе.

### 3. Сравнение результатов модели с экспериментом

Сенсорный отклик, наблюдавшийся в ряде работ, посвященных исследованию графеновых SGFETs [1,3], представляет собой сдвиг транзисторных характеристик по  $V_{gate}$ , определяемый рН затворной жидкости. Этот сдвиг, описываемый в модели членом  $n_{m0}$ , не является селективным для различных детектируемых молекул. Поэтому селективный сенсорный отклик, рассматриваемый в настоящей работе, в первую очередь, характерен для жидких затворных изоляторов, имеющих разный ионный состав при практически равной рН [7,17]. Сравнение результатов этих работ свидетельствует о том, что для различных типов детектируемых молекулярных ионов отклик  $\Delta\sigma$  может быть разного знака. Рис. 3 демонстрирует типичную зависимость сенсорного отклика на проводимость графена от  $V_{gate}$  при добавлении к водному раствору молекул лизина, без существенного изменения рН по данным работы [7]. Из рис. 3 видно, что сенсорный отклик мал при небольшом отклонении напряжения от величины, соответствующей точке Дирака. Также видно, что наблюдается существенное увеличение селективного сенсорного отклика, начиная с пороговых значений напряжения на затворе ( $V_t \approx 0.5$  V) и до достижения им максимальных значений при ( $V_{max} \approx 1.4$  V). Эти наблюдения соответствуют выводам предлагаемой модели. Последующий спад сенсорного отклика при дальнейшем увеличении  $V_{gate}$  может быть обусловлен эффектами, рассмотренными во втором предельном случае модели. Кроме того, этот спад может быть связан с особенностями зависимости  $C_{dl}(N_{dm})$  из-за снижения интерфейсной емкости при увеличении  $V_{gate}$ , в том числе, за счет изменения молекулярного состава и взаимного расположения различных молекул, затворного раствора, граничащего с поверхностью графена.

### 4. Заключение

В работе сформулирована простая модель для описания селективного сенсорного отклика в графеновых SGFETs. Ее выводы важны для оптимизации такого отклика. В том числе, оптимизация должна учитывать, предсказываемую малую величину отклика при напряжении на затворе, соответствующем окрестности точки Дирака, а также его существенное увеличение, начиная с пороговых значений напряжения на затворе, вблизи которых выполняется соотношение  $C_q \approx C_{dl}$ . Предсказывается также падение отклика при дальнейшем увеличении  $V_{gate}$  для случая более сильной зависимости  $\mu$  от  $N_m$ , чем  $\mu \propto 1/N_m$ . Сопоставление выводов модели с литературными данными для графеновых SGFETs на основе водных растворов лизина согласуется с предположением о том, что оптимальное для эффективного отклика соотношение  $C_q \approx C_{dl}$  достигается при отсчитываемом от точки Дирака напряжении  $V_{gate}$  в диапазоне (0.5–1.4) V.

### 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 гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-20038).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] P.K. Ang, W. Chen, A.T.S. Wee, K.P. Loh. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 44, 14392 (2008).
- [2] H. Li, Y. Zhu, M. S. Islam, M. A. Rahman, K. B. Walsh, G. Koley. *Sens. Actuators B* **253**, 759 (2017).
- [3] M.H. Lee, B.J. Kim, K.H. Lee, I-S. Shin, W. Huh, J.H. Cho, M.S. Kang. *Nanoscale* **7**, 17, 7540 (2015).
- [4] N.S. Green, M.L. Norton. *Anal. Chim. Acta* **853**, 127 (2015).
- [5] S. Tanisell, M.K.M. Arshad, S.C.B. Gopinath. *Biosens. Bioelectron.* **130**, 276 (2019).
- [6] X. You, J.J. Pak, *Sens. Actuators B* **202**, 1357 (2014).
- [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).
- [8] A.V. Butko, V.Yu. 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).
- [9] A.V. Butko, V.Yu. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Solid State* **60**, 12, 2668 (2018).
- [10] А.В. Бутко, В.Ю. Бутко, Ю.А. Кумзеров. *ФТТ* **63**, 11, 1960 (2021).
- [11] M. Dankerl, M.V. Hauf, A. Lippert, L.H. Hess, S. Birner, I.D. Sharp, A. Mahmood, P. Mallet, J. Veuillen, M. Stutzmann, J.A. Garrido. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 18, 3117 (2010).
- [12] S. Luryi. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 6, 501 (1988).
- [13] T. Fang, A. Konar, H. Xing, D. Jena. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 9, 092109 (2007).
- [14] J. Xia, F. Chen, J. Li, N. Tao. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 8, 505 (2009).
- [15] F. Chen, Q. Qing, J. Xia, N. Tao. *Chem. Asian J.* **5**, 10, 2144 (2010).
- [16] T.A. Petach, K.V. Reich, X. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, B.I. Shklovskii, D. Goldhaber-Gordon. *ACS Nano* **11**, 8, 8395 (2017).
- [17] I. Heller, S. Chatoor, J. Männik, M.A.G. Zevenbergen, C. Dekker, S.G. Lemay. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 48, 17149 (2010).

Редактор Т.Н. Василевская