



Оптимизации сенсорного отклика в графеновых транзисторах для детектирования биологических веществ в растворах

Бутко А.В., Бутко В.Ю., Кумзеров Ю.А.
Санкт-Петербург
2023

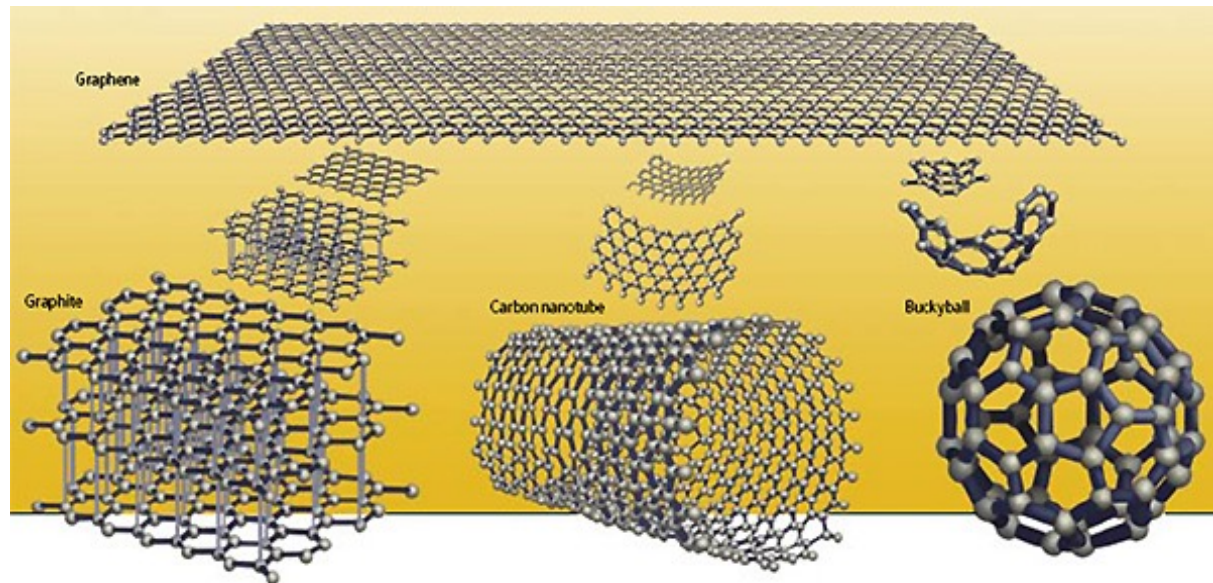
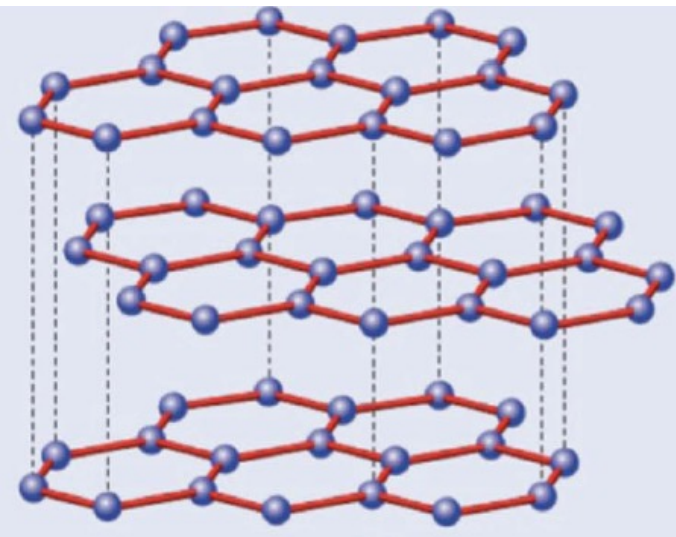


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

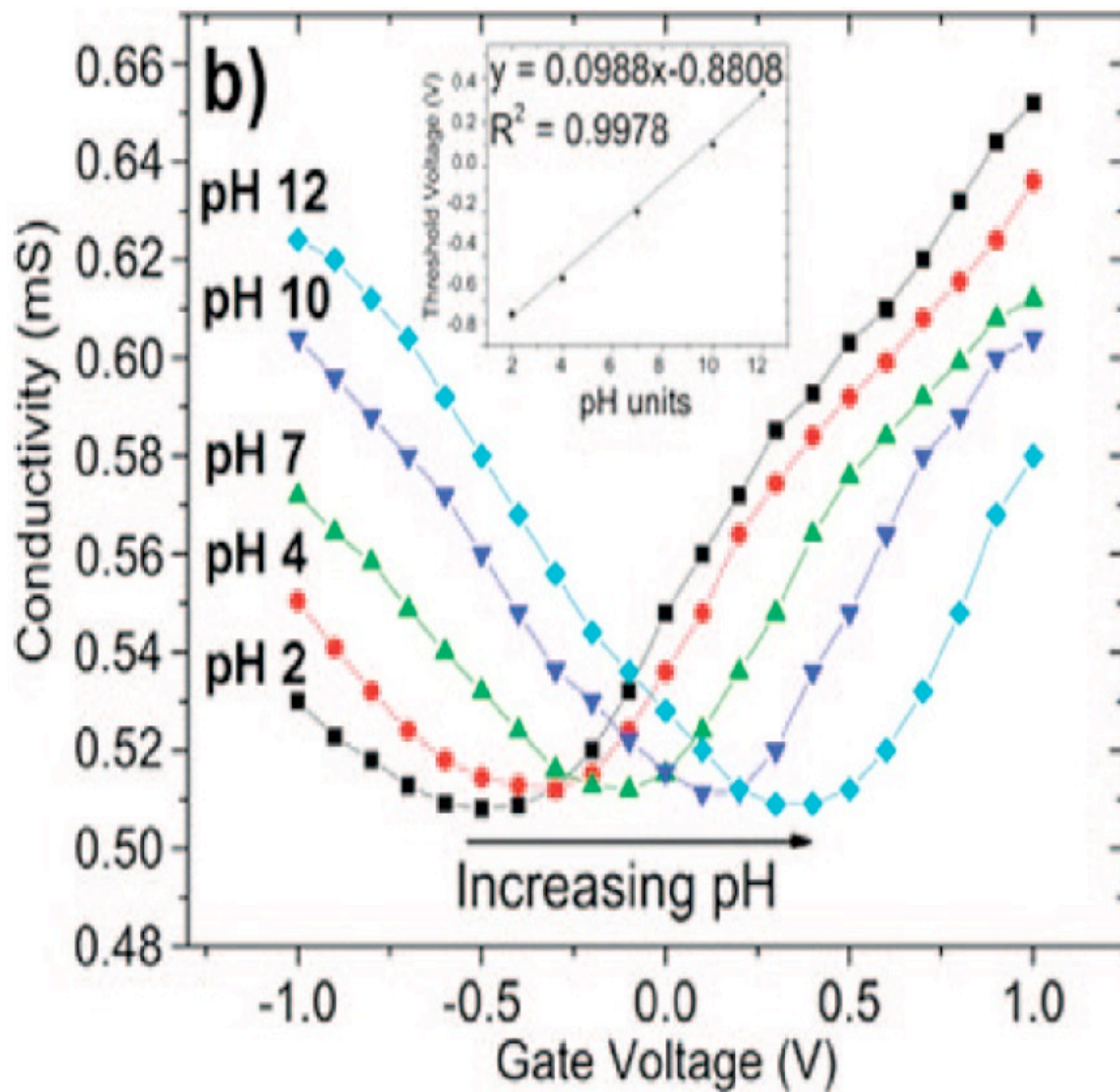
Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе

Свойства графена

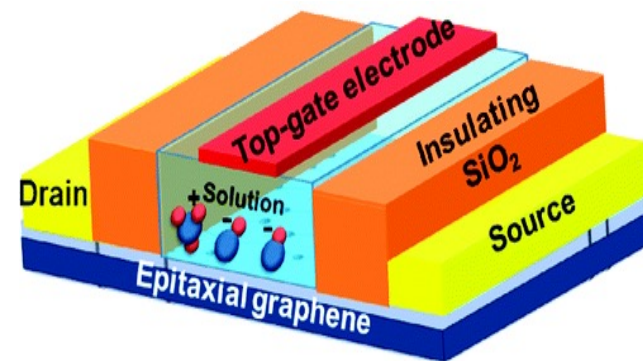
Графен обладает рекордно высокой подвижностью носителей заряда, химически устойчив и является двухмерным объектом. Свойства графена чувствительны к интерфейсным эффектам. Графен перспективен для создания сенсоров.



рН Сенсоры на основе графена

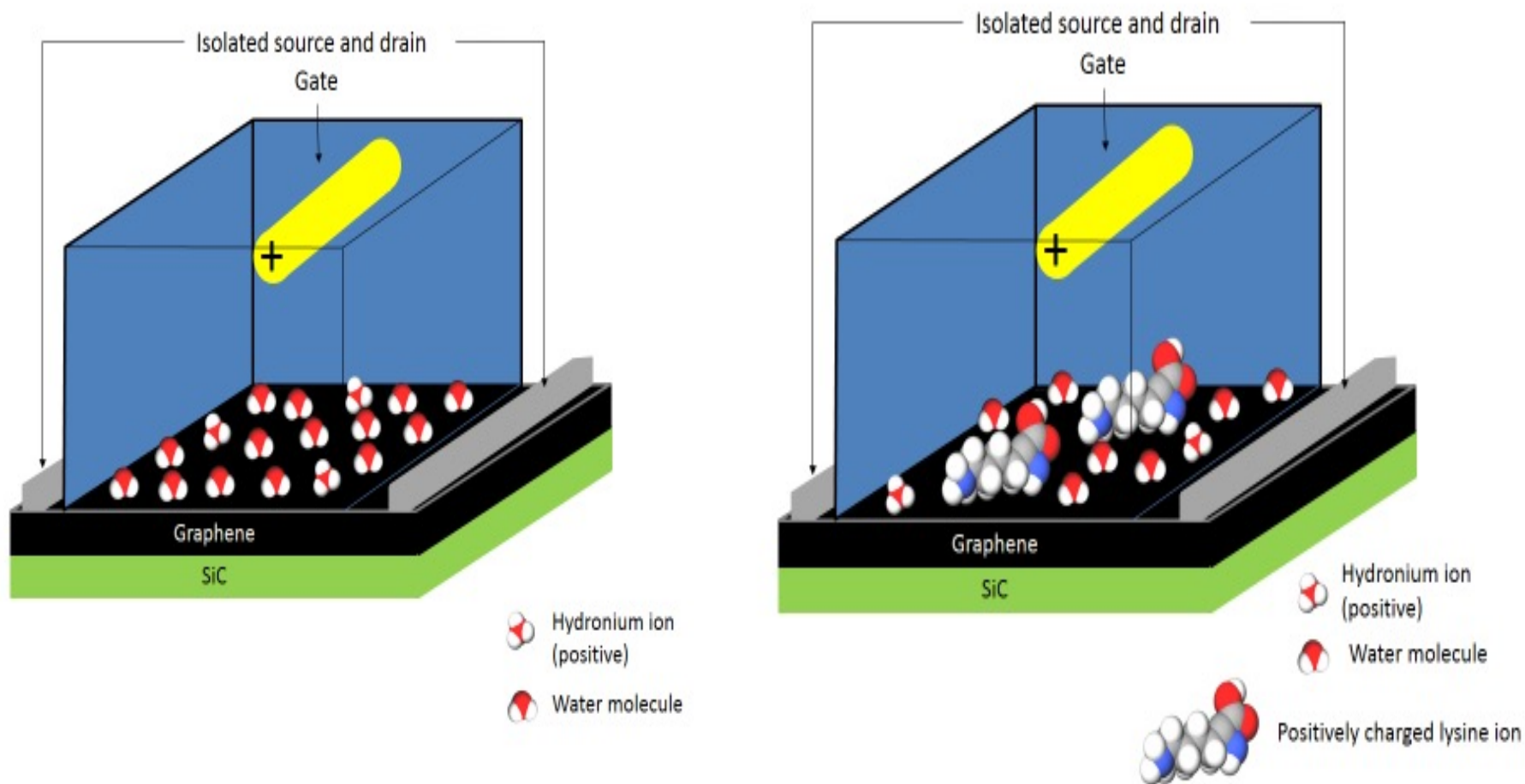


Цитировалась
840 раз



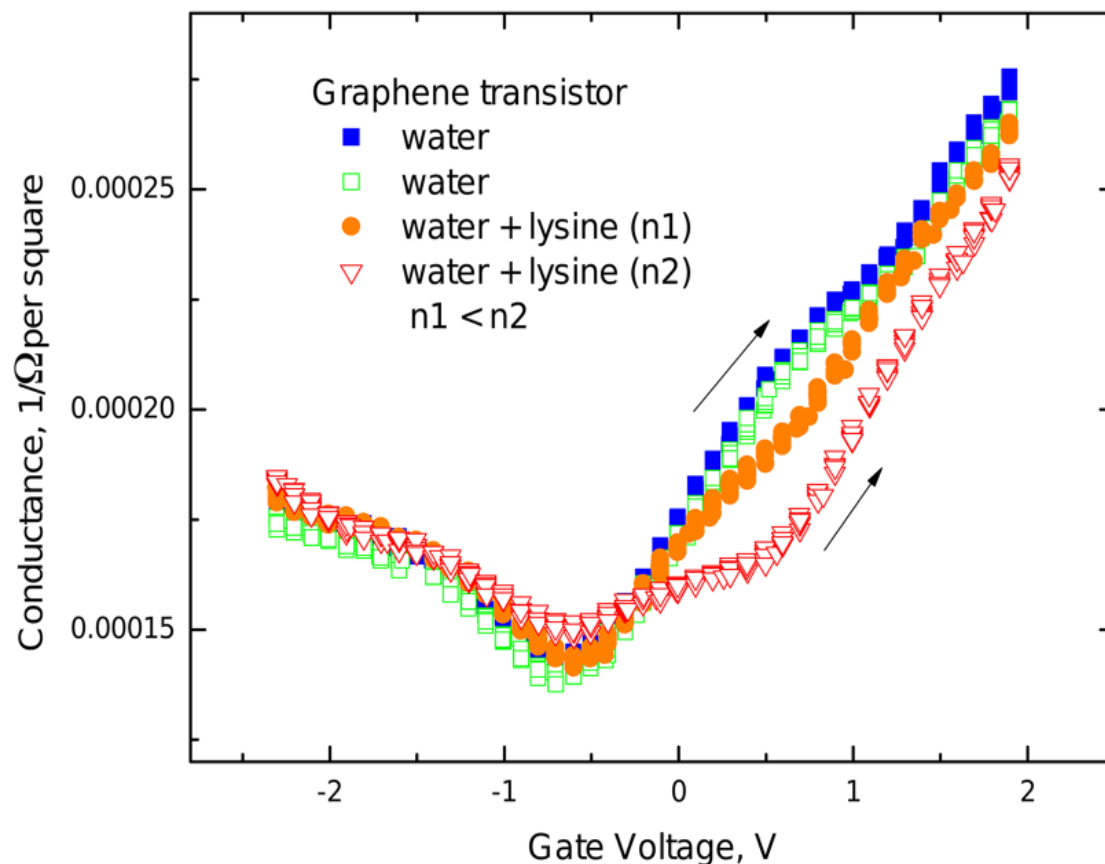
P. K. Ang, W. Chen, A. T. S. Wee, and K. P. Loh. Solution-Gated Epitaxial Graphene as pH Sensor. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 44, 14392–14393.

Схематическое изображение транзисторных структур на основе графена с затвором (деионизированная вода и раствор лизина)



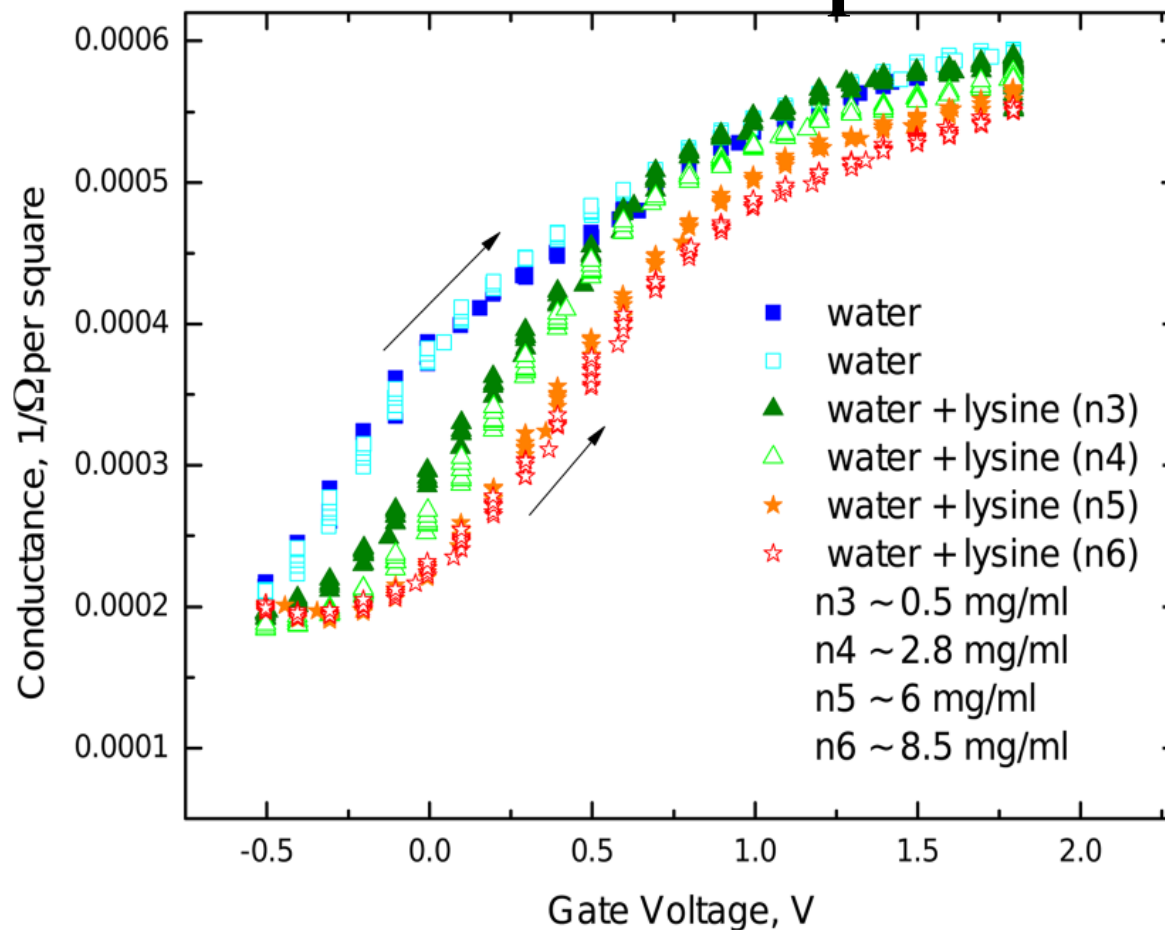
A.V. Butko, V. Y. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, V. Y. Davydov, I.A. Eliseyev, and Y. A. Kumzerov. Detection of lysine molecular ions in solution gated field effect transistors based on unmodified graphene. *J. Appl. Phys.*, 128, 215302 (2020).

Характеристики полевого транзистора на основе графена с водным раствором лизина в качестве затвора



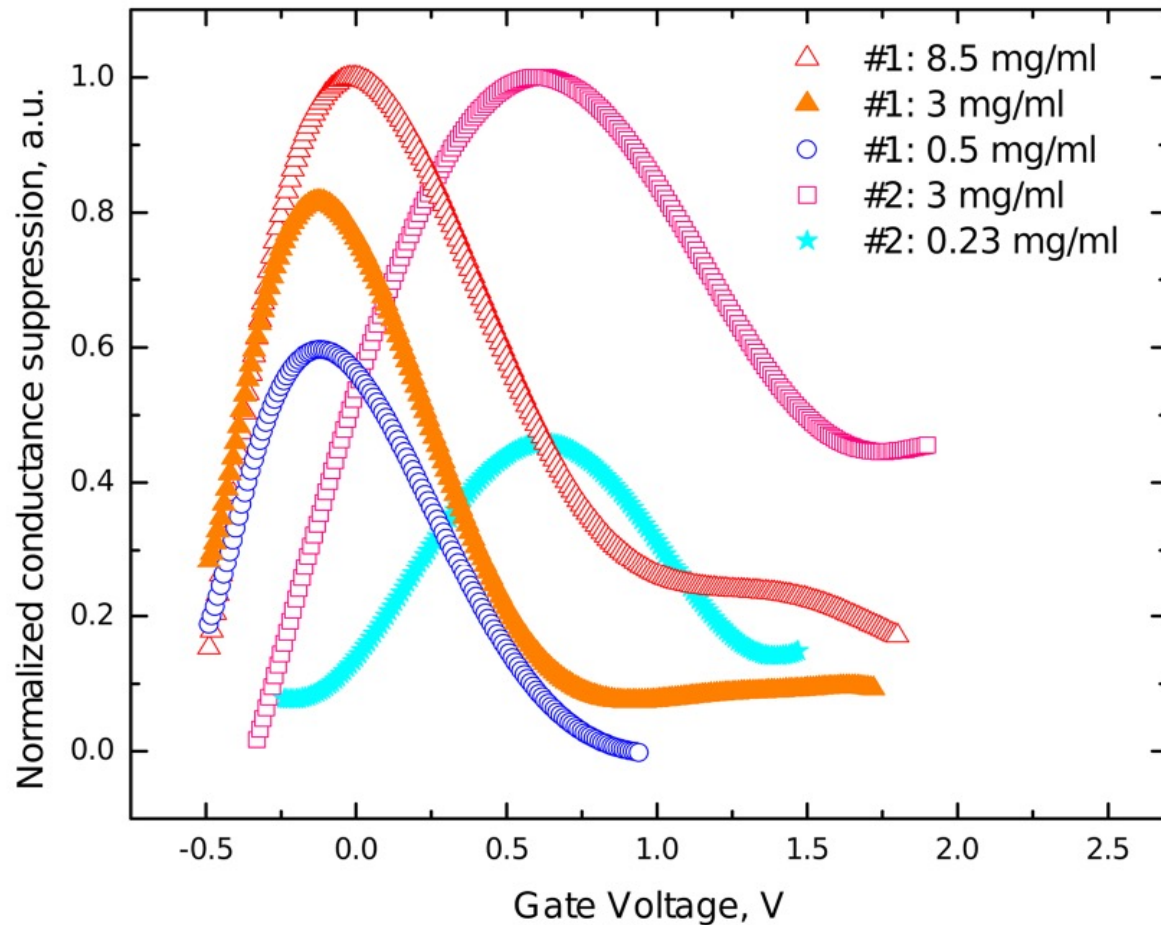
A.V. Butko, V. Y. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, V. Y. Davydov, I.A. Eliseyev, and Y. A. Kumzerov. Detection of lysine molecular ions in solution gated field effect transistors based on unmodified graphene. J. Appl. Phys, 128, 215302 (2020).

Характеристики полевого транзистора на основе графена с водным раствором лизина в качестве затвора



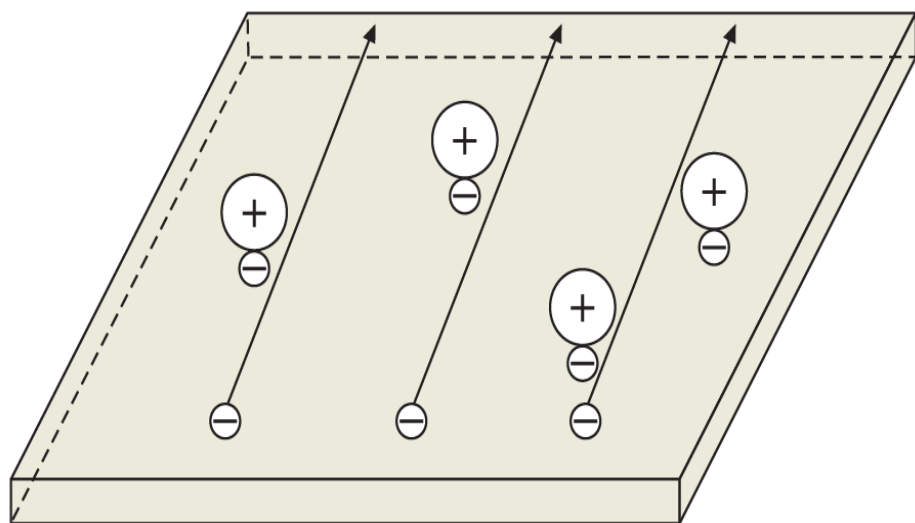
A.V. Butko, V. Y. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, V. Y. Davydov, I.A. Eliseyev, and Y. A. Kumzerov. Detection of lysine molecular ions in solution gated field effect transistors based on unmodified graphene. *J. Appl. Phys.*, 128, 215302 (2020).

Сенсорный отклик полевого транзистора на основе графена с водным раствором лизина в качестве затвора $(G_{\text{water}} - G_{\text{lysine}}) / G_{\text{water}}$

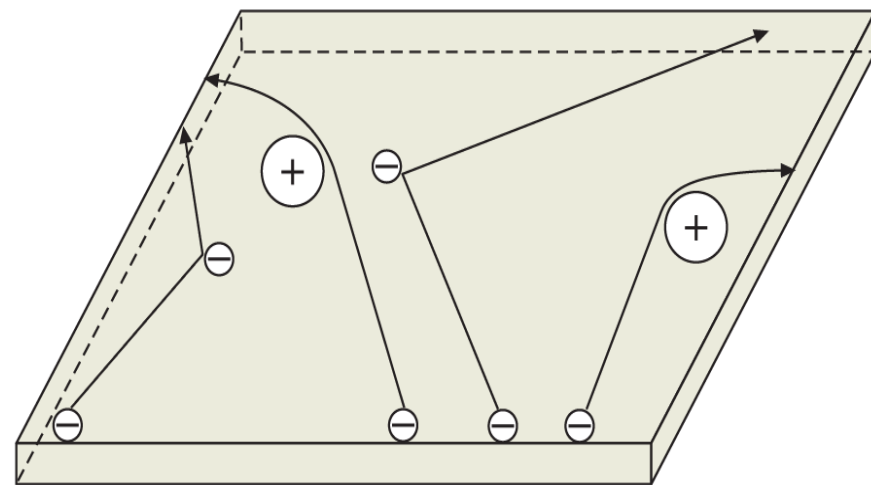


A.V. Butko, V. Y. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, V. Y. Davydov, I.A. Eliseyev, and Y. A. Kumzerov. Detection of lysine molecular ions in solution gated field effect transistors based on unmodified graphene. *J. Appl. Phys*, 128, 215302 (2020).

Схематическое изображение транспорта электронов в GFET с водными затворными изоляторами в приближении свободных носителей заряда



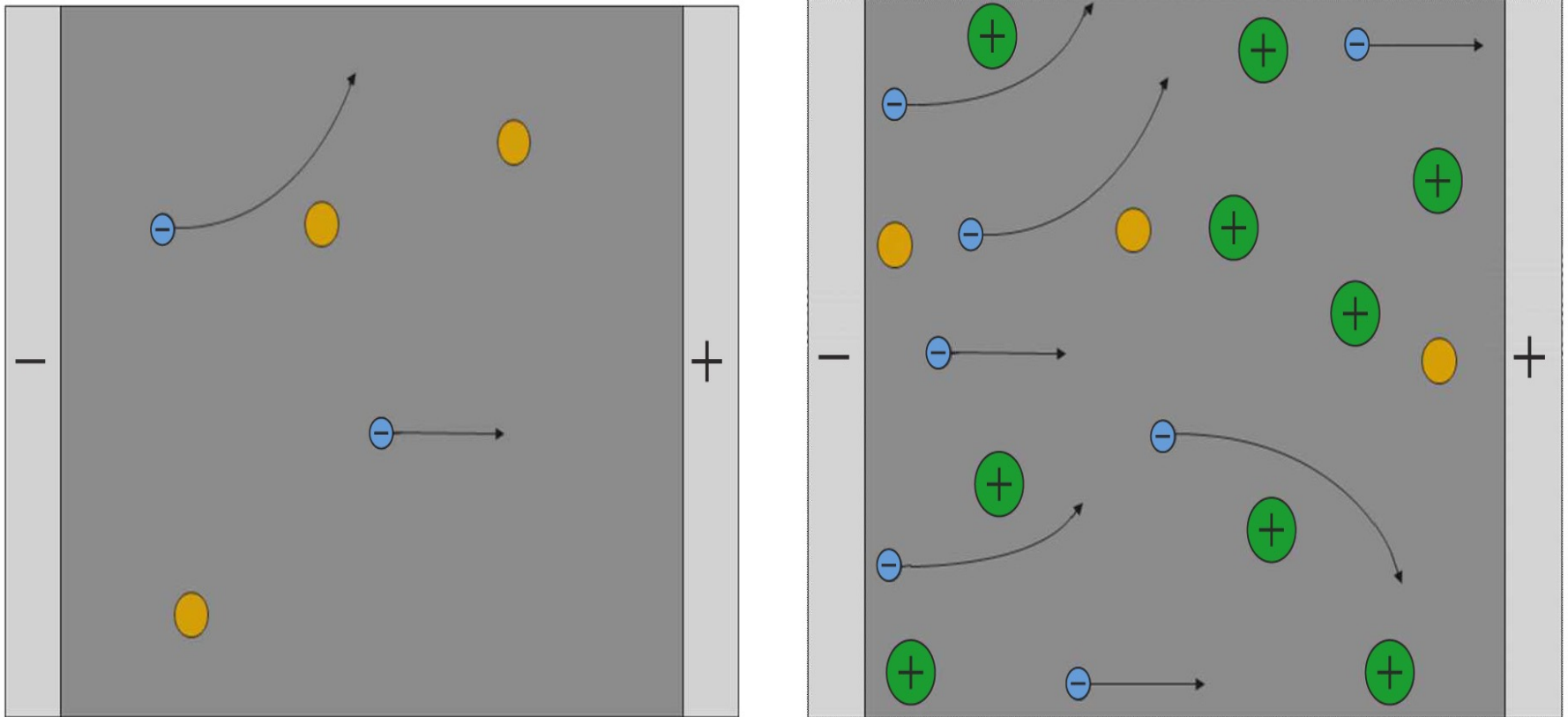
⊕ Positive molecular ion → Trajectory of electrons
⊖ Electron □ Graphene



⊕ Positive molecular ion → Trajectory of electrons
⊖ Electron □ Graphene

А.В. Бутко, В.Ю. Бутко, Ю.А. Кумзеров. Зависимость подвижности носителей заряда в гибридных наноструктурах на интерфейсе графена с молекулярными ионами от их зарядовой плотности. Физика твердого тела, 2021, том 63, вып. 11.

Схематическое изображение транспорта электронов в графеновом GFET при их рассеянии на интерфейсе графена с жидким затворным изолятором



А.В. Бутко, В.Ю. Бутко, Ю.А. Кумзеров. Учет квантовой емкости и подвижности носителей заряда для оптимизации сенсорного отклика в графеновых транзисторах.

Физика твердого тела, 2022, том 64, вып. 12.

Двумерный электрический транспорт в приближении свободных носителей заряда

$$\sigma \approx e^2 n \tau / (2m) \quad \mu \approx e \lambda / (2m v F) \quad \lambda \approx \tau v F$$

При высоких затворных напряжениях, выполняется соотношения $n \approx N_{ii}$.

$$\mu \propto 1 / (N_{ii})^{1/2}$$

$$\sigma = e n \mu$$

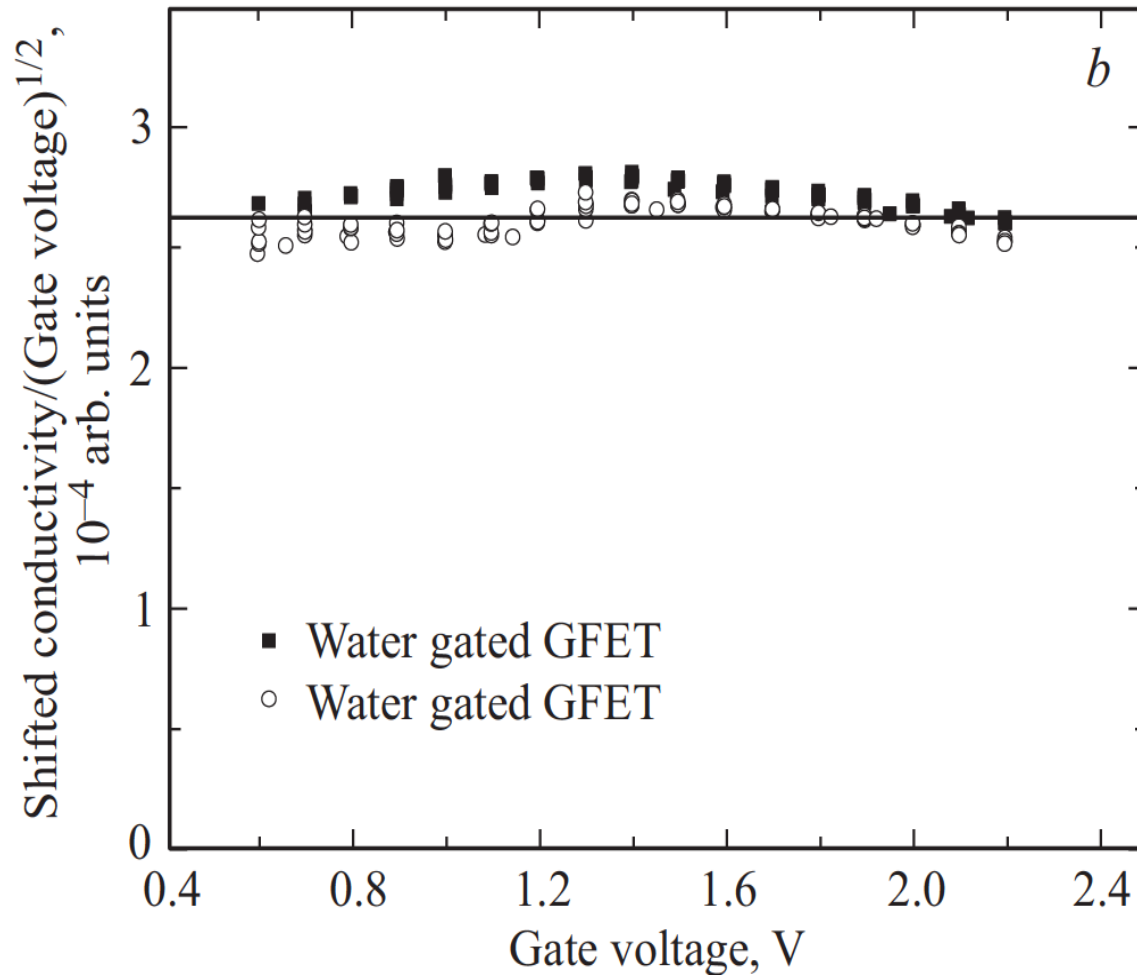
$$\sigma \propto (N_{ii})^{1/2}$$

$$\sigma = (N_{ii})^{1-x}$$

$V_g \propto N_{ii}$ (Коэффициент пропорциональности при этом зависит от C_{dl})

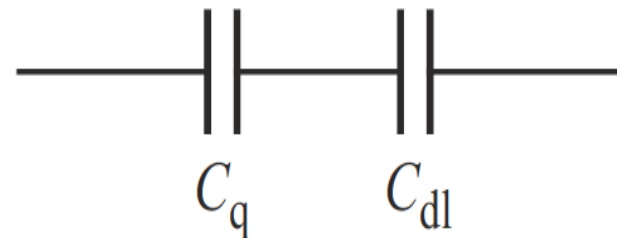
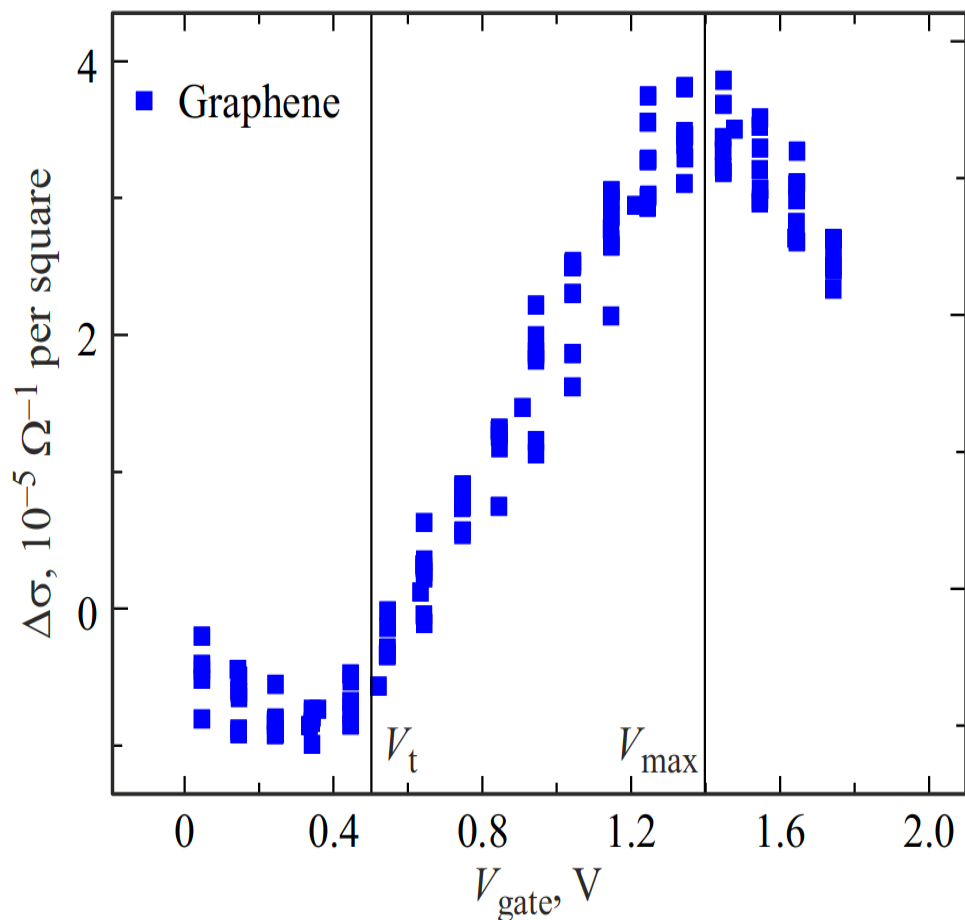
А.В. Бутко, В.Ю. Бутко, Ю.А. Кумзеров. Зависимость подвижности носителей заряда в гибридных наноструктурах на интерфейсе графена с молекулярными ионами от их зарядовой плотности. Физика твердого тела, 2021, том 63, вып. 11.

Характеристики GFET с затворными изоляторами в виде деионизированной воды, полученные в результате деления значений проводимости на $V_G^{1/2}$



А.В. Бутко, В.Ю. Бутко, Ю.А. Кумзеров. Зависимость подвижности носителей заряда в гибридных наноструктурах на интерфейсе графена с молекулярными ионами от их зарядовой плотности. Физика твердого тела, 2021, том 63, вып. 11.

Зависимость сенсорного отклика при добавлении к воде молекул лизина от напряжения на затворе для графеновых SGFETs.



$$C_Q \approx 2e^2 (n)^{1/2} / (\hbar v F \pi^{1/2})$$

$$1/C = (C_Q + C_{DL}) / (C_Q * C_{DL})$$

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

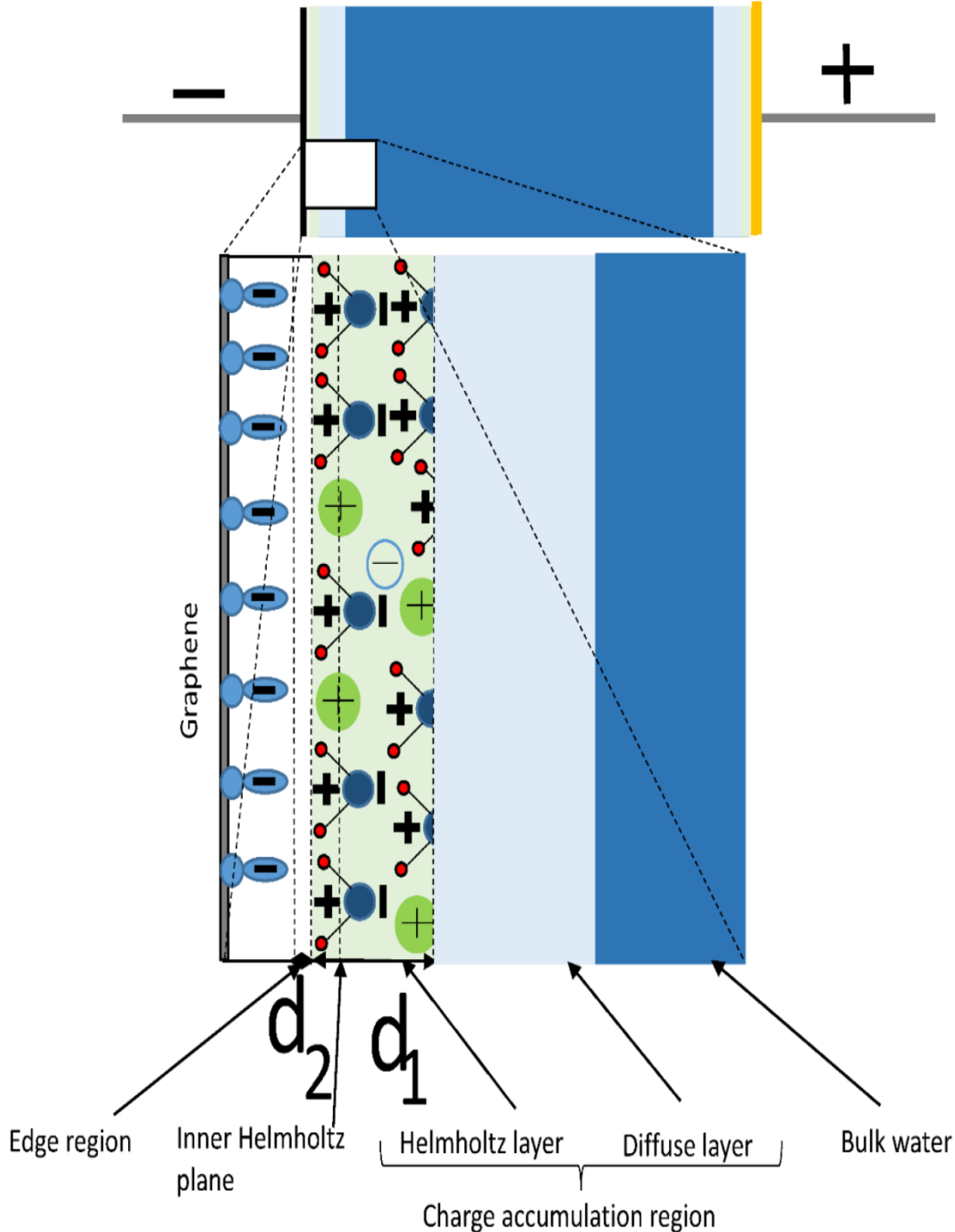
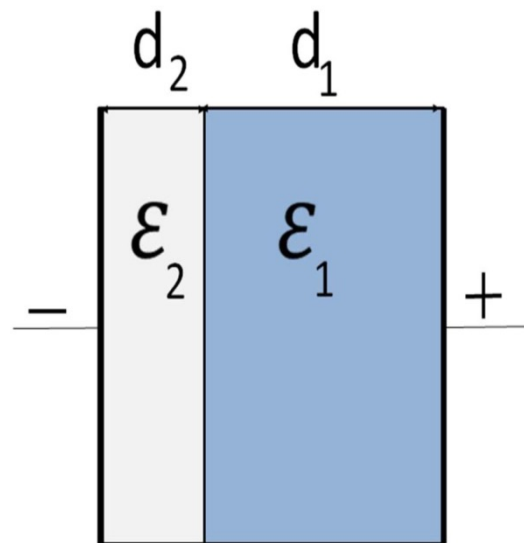
$$\Delta\sigma = \text{const} 2 (V_{\text{gate}})^{1-x} (C_{dl}^{1-x} (N_{dm1}) - C_{dl}^{1-x} (N_{dm2}))$$

А.В. Бутко, В.Ю. Бутко, Ю.А. Кумзеров. Учет квантовой емкости и подвижности носителей заряда для оптимизации сенсорного отклика в графеновых транзисторах.

Физика твердого тела, 2022, том 64, вып. 12.

Схематическое изображение двойного слоя на интерфейсе

ДЫ



A.V. Butko, V. Y. Butko, and Y. A. Kumzerov. General Capacitance Upper Limit and Its Manifestation for Aqueous Graphene Interfaces. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24(13), 10861.

Выводы

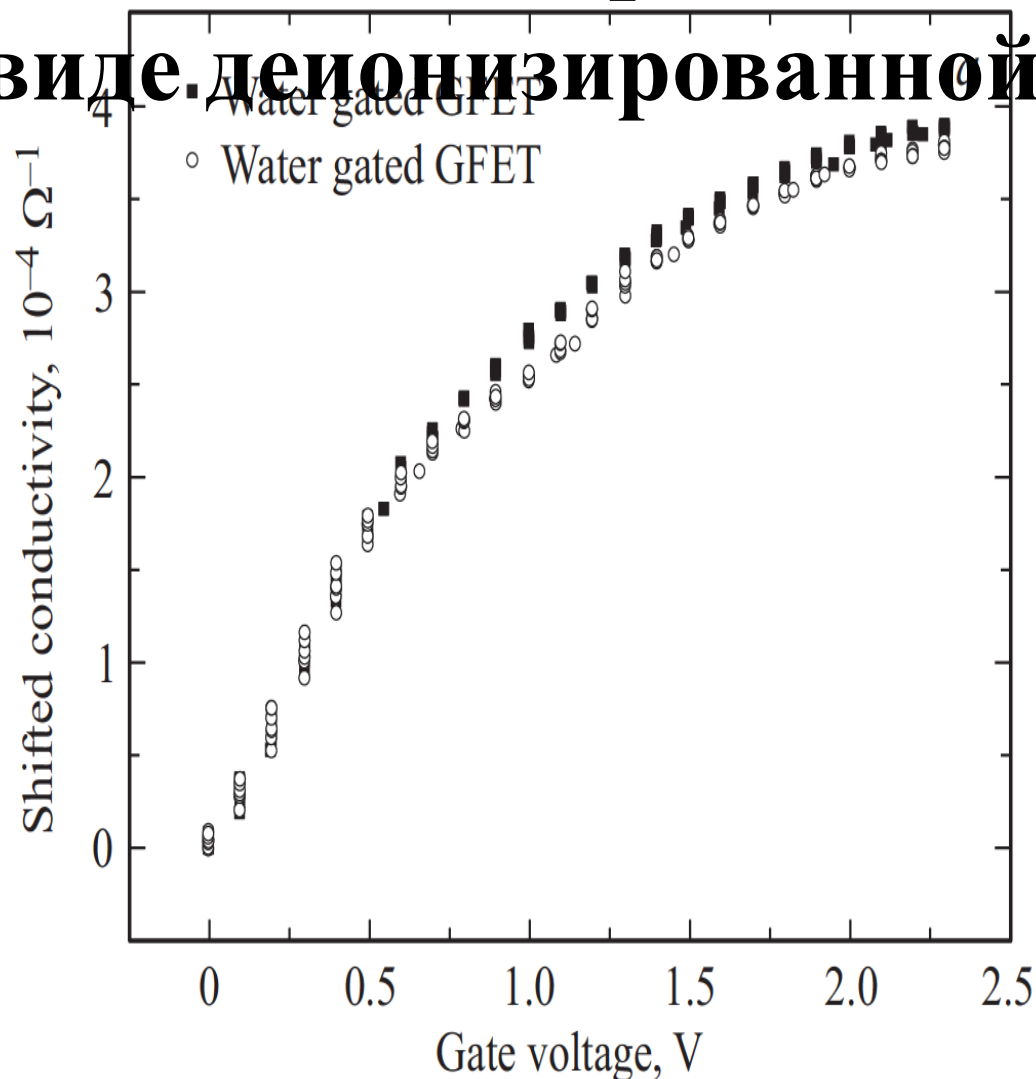
1. Увеличение концентрации ионов лизина в водном затворе в GFETs приводит к подавлению электронной проводимости.
2. Предлагаемая модель удовлетворительно описывает зависимость подвижности свободных носителей заряда от плотности интерфейсных зарядов ($\mu \propto 1/(N_{ii})^{1/2}$).
3. Вблизи точки дирака сенсорный отклик минимален для GFETs на основе водных растворов лизина.
4. Для GFETs на основе водных растворов лизина оптимальное для эффективного сенсорного отклика соотношение $C_q \approx C_{dl}$ достигается при отсчитываемом от точки Дирака напряжении V_{gate} в диапазоне (0.5–1.4) В.

Благодарность

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

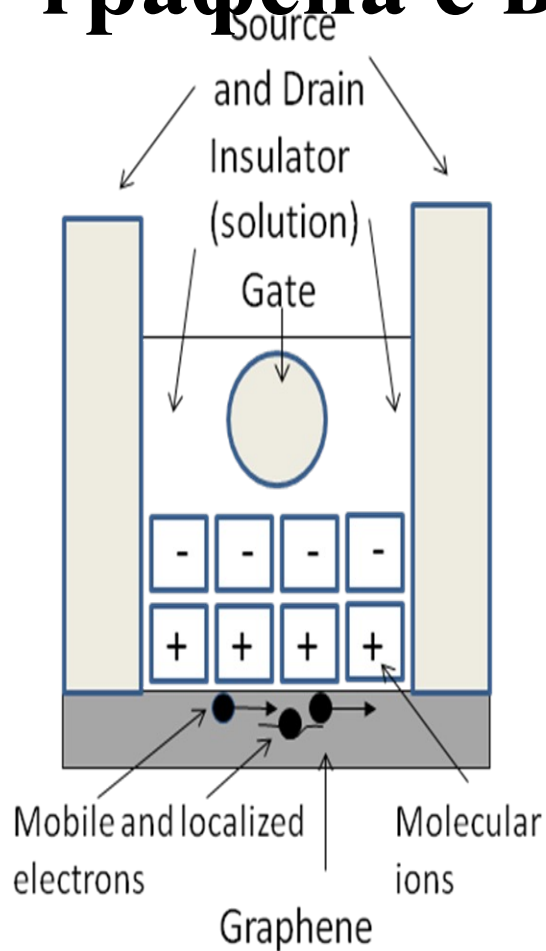
Характеристики полевого транзистора на основе GFET с затворными изоляторами

в виде деионизированной воды

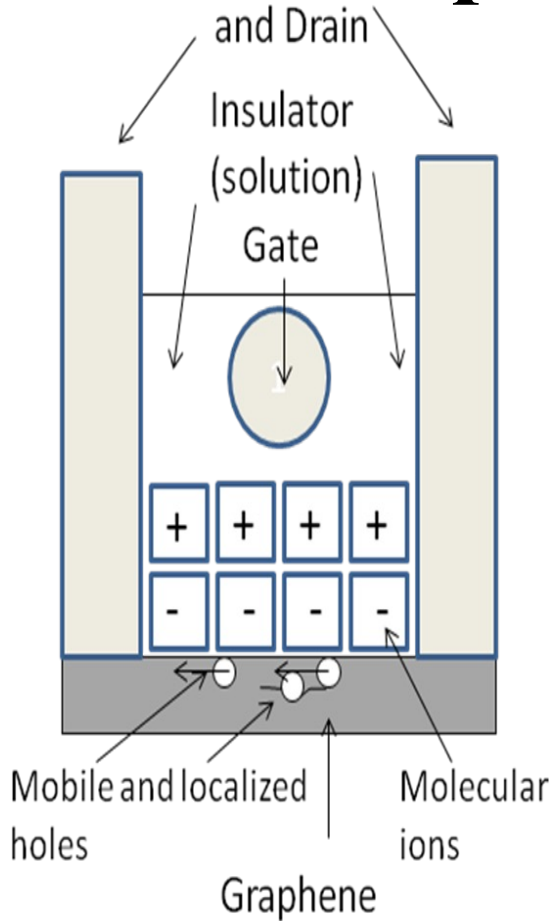


А.В. Бутко, В.Ю. Бутко, Ю.А. Кумзеров. Зависимость подвижности носителей заряда в гибридных наноструктурах на интерфейсе графена с молекулярными ионами от их

Схематическое изображение транзисторных структур на основе графена с водным затвором



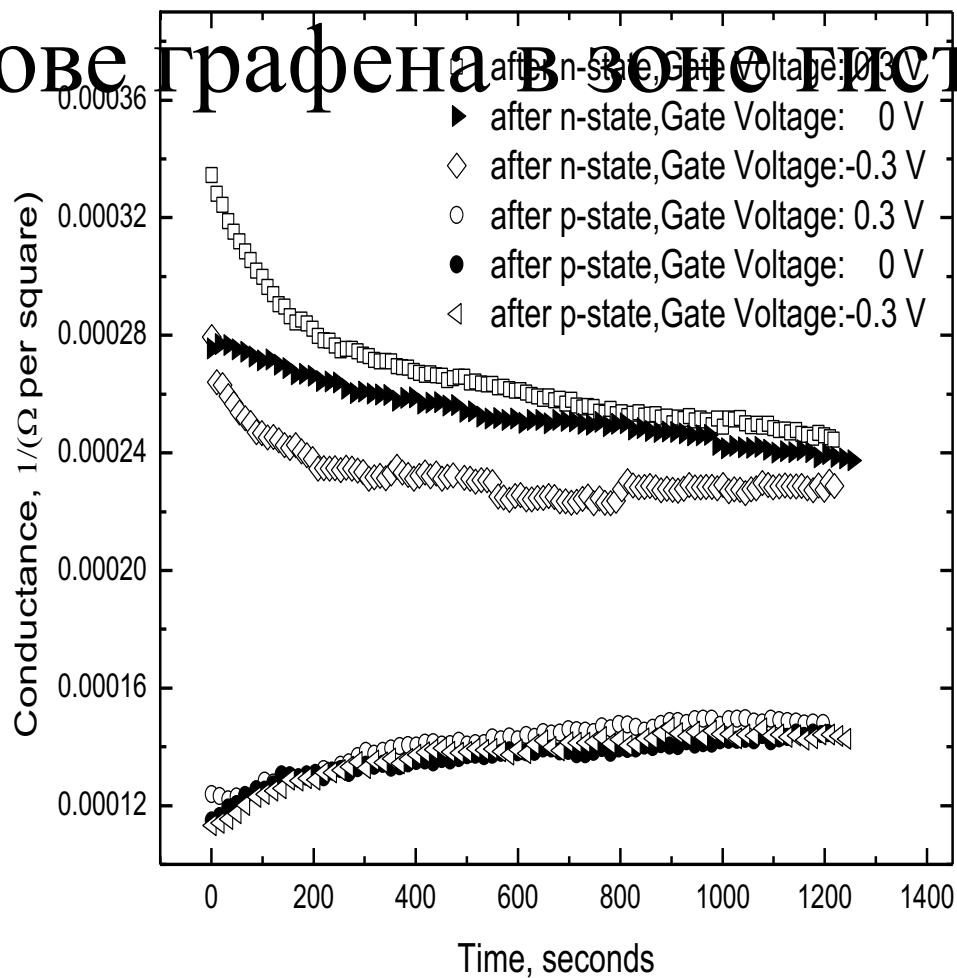
n-
СОСТОЯНИИ



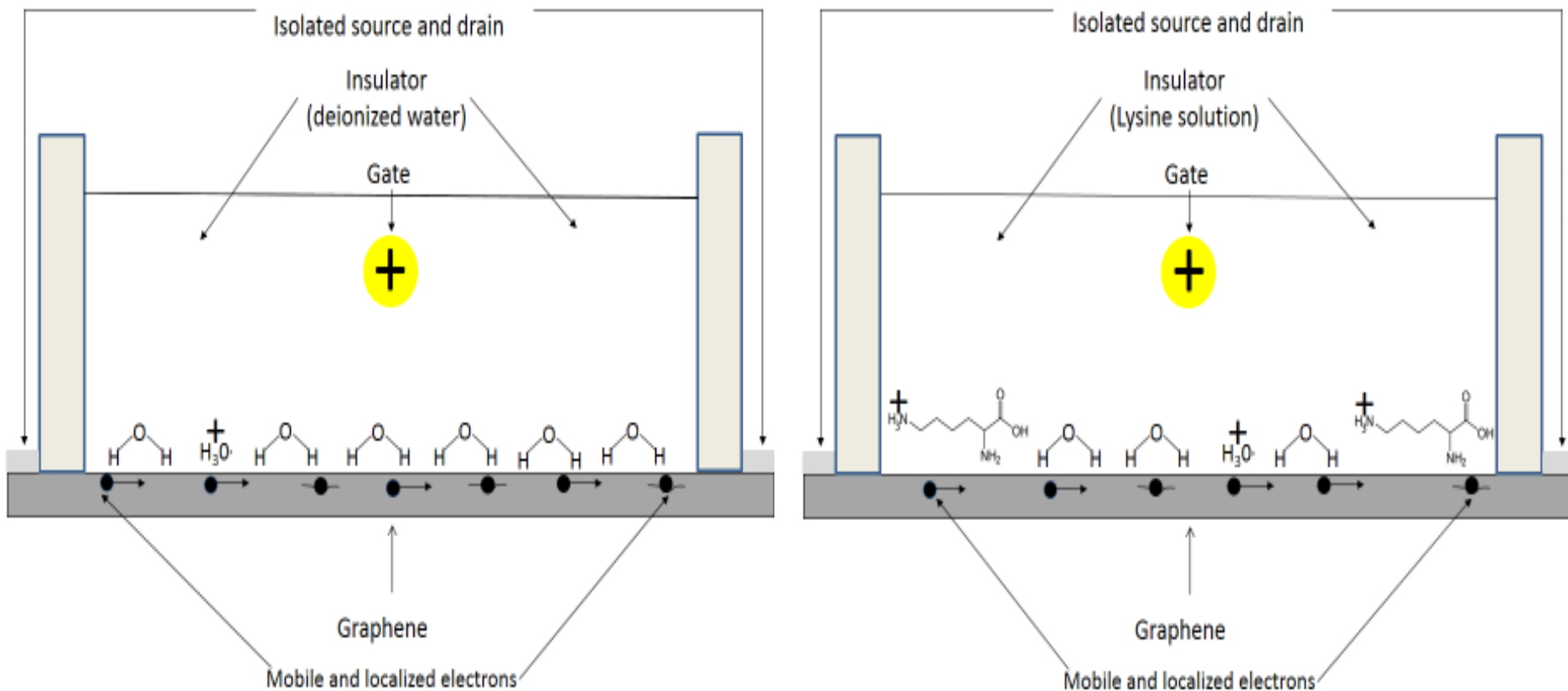
p-
СОСТОЯНИИ

A.V. Butko, V. Y. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, V. Y. Davydov, A.N.Smirnov, I.A. Eliseyev, M.S. Dunaevskiy, and Y. A. Kumzerov. State memory in solution gated epitaxial graphene.

Временная зависимость проводимости между истоком и стоком в транзисторе на основе графена в зоне гистерезиса

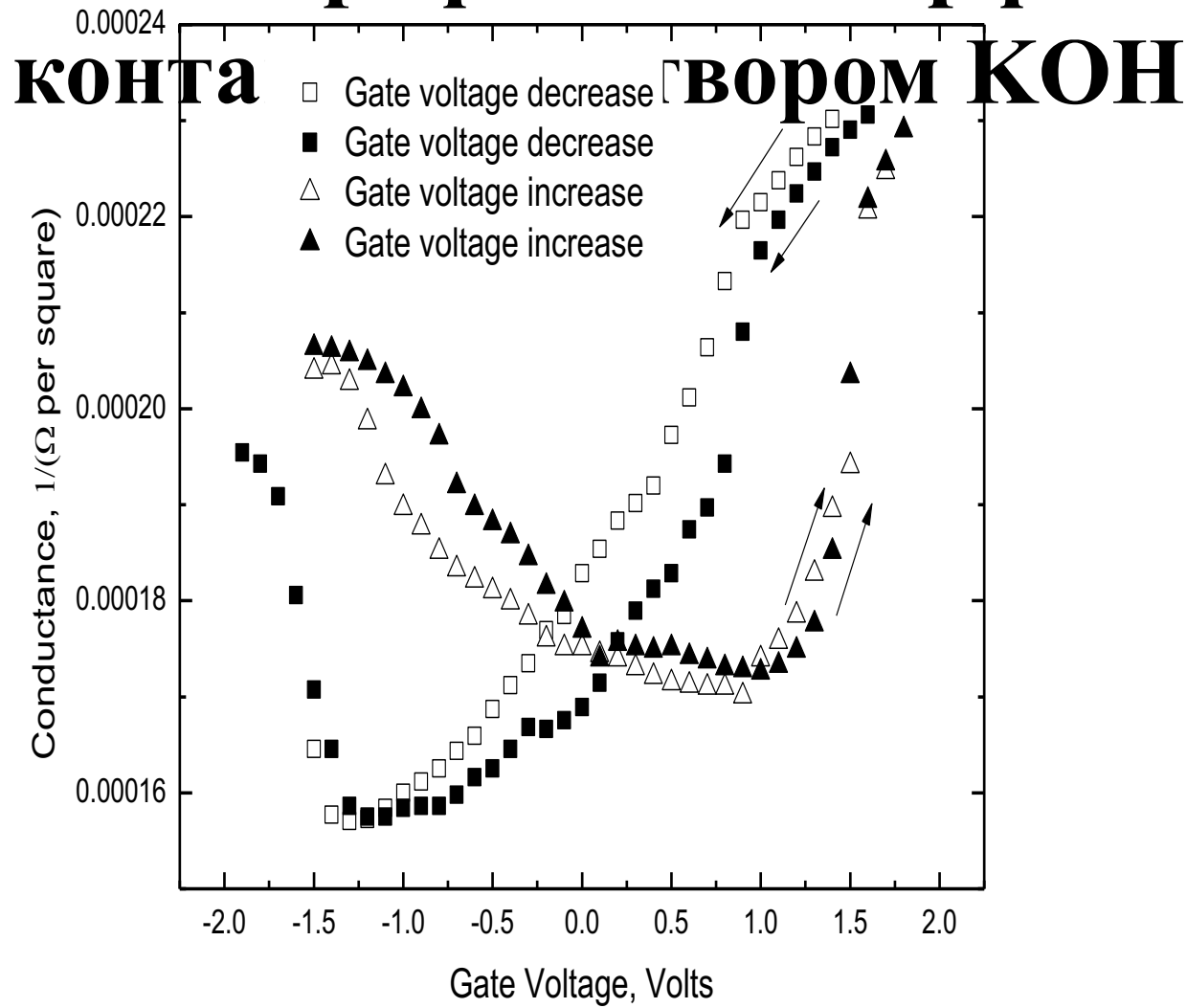


Схематическое изображение транзисторных структур на основе графена с затвором (деионизованная вода и



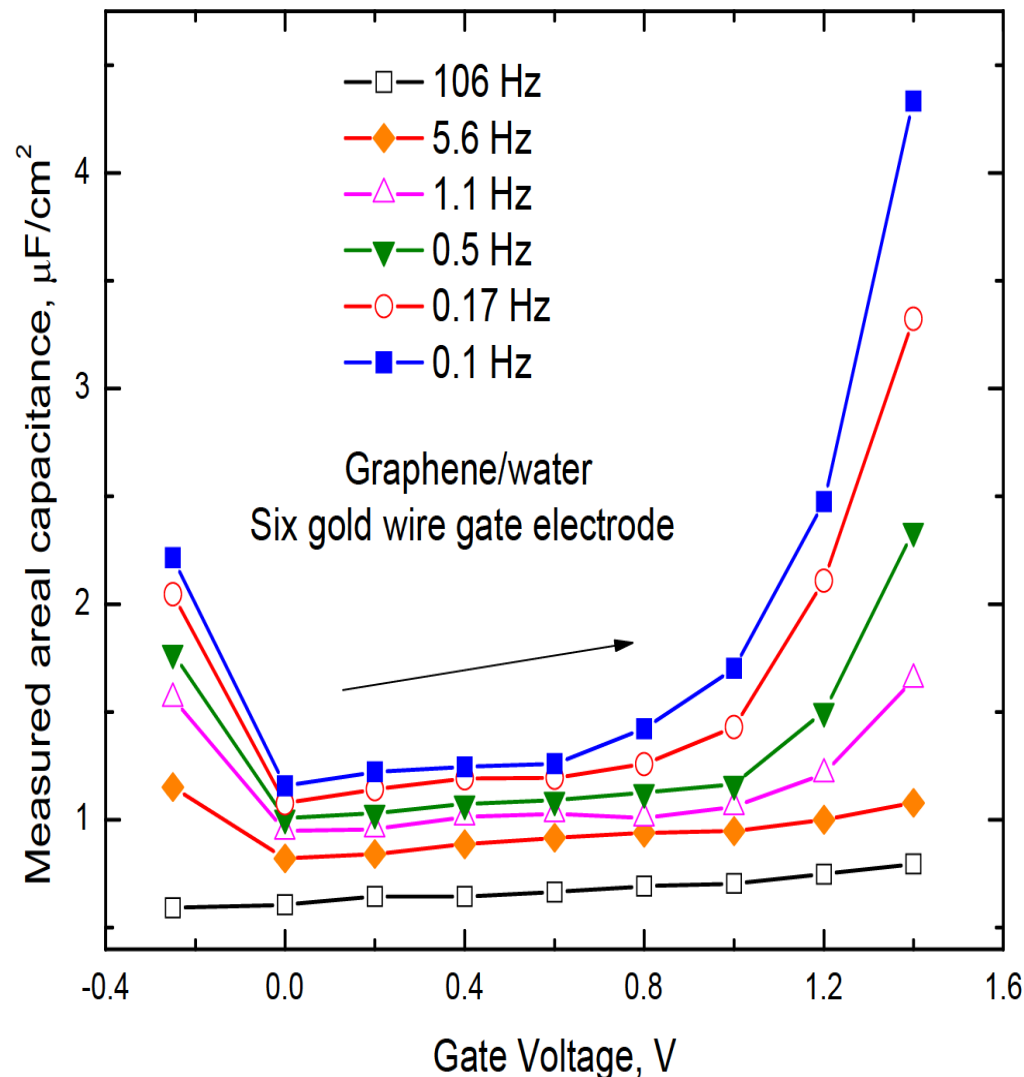
A.V. Butko, V. Y. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, V. Y. Davydov, I.A. Eliseyev, and Y. A. Kumzerov. Detection of lysine molecular ions in solution gated field effect transistors based on

Гистерезис в транзисторных структурах на основе графена в интерфейсном



A.V. Butko, V. Y. Butko, S.P. Lebedev, A.A. Lebedev, V. Y. Davydov, A.N.Smirnov, I.A. Eliseyev, M.S. Dunaevskiy, and Y. A. Kumzerov. State memory in solution gated epitaxial

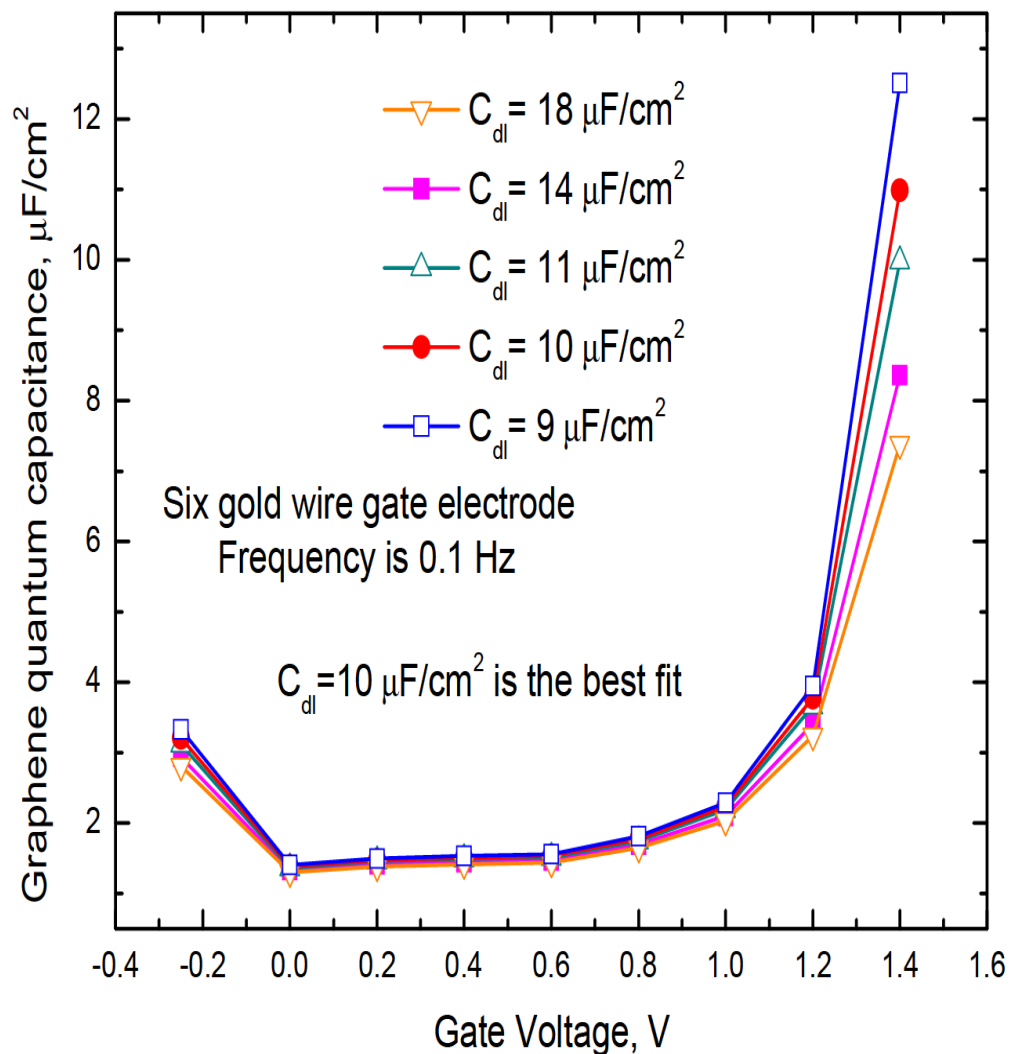
Нормированные результаты измерения емкости графена при различных частотах напряжения на затворе



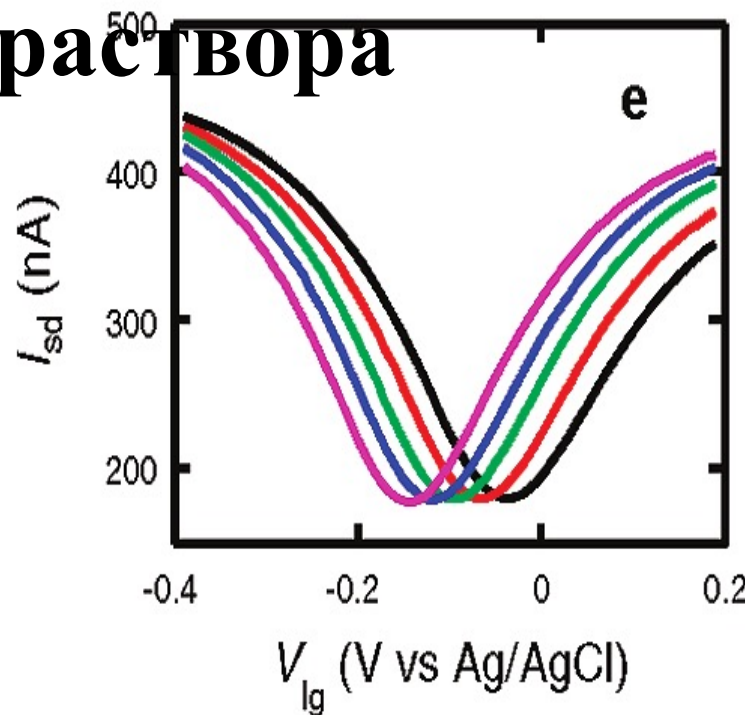
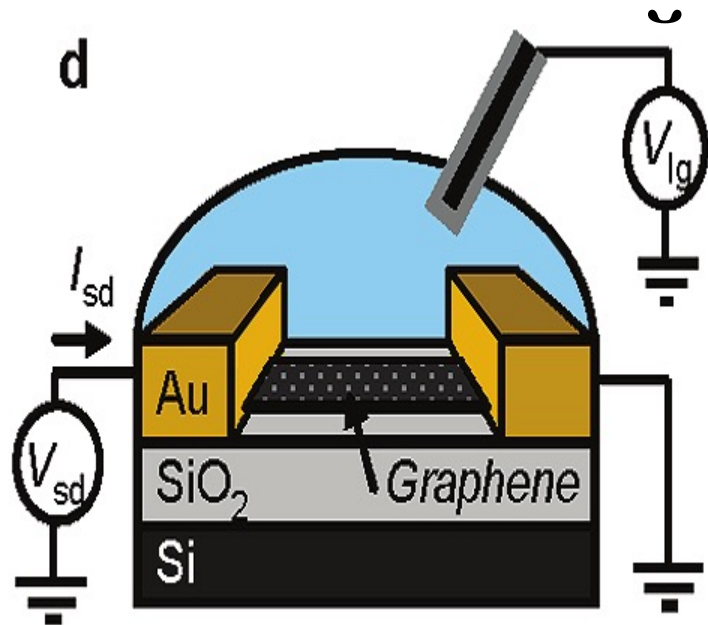
A.V. Butko, V. Y. Butko, and Y. A. Kumzerov. General Capacitance Upper Limit and Its Manifestation for Aqueous Graphene Interfaces. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24(13), 10861.

graphene quantum capacitances were obtained using five different C_{dl} values, and the capacitance was measured between six at a frequen

graphene in water

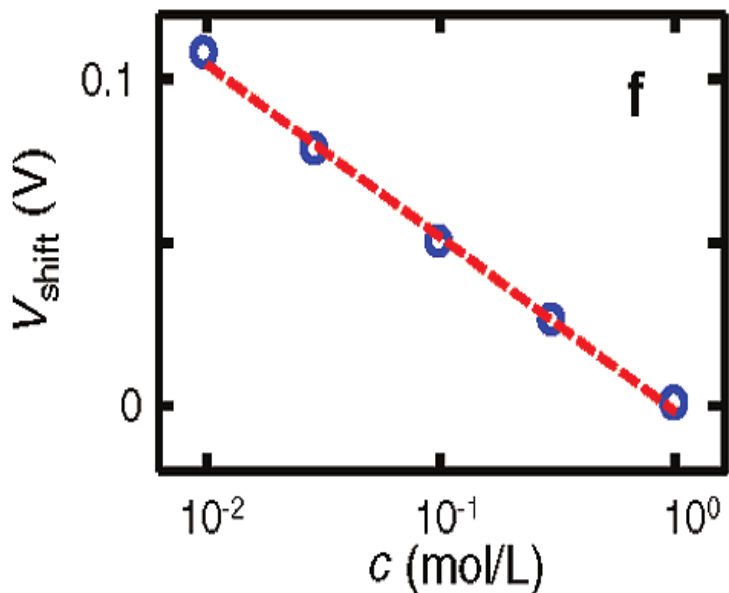


Зависимость положения точки Дирака от силы раствора



Concentration of KCl

10mM (black) 20mM (red), 100 mM (green), 200 mM (blue), and 1M (magenta)

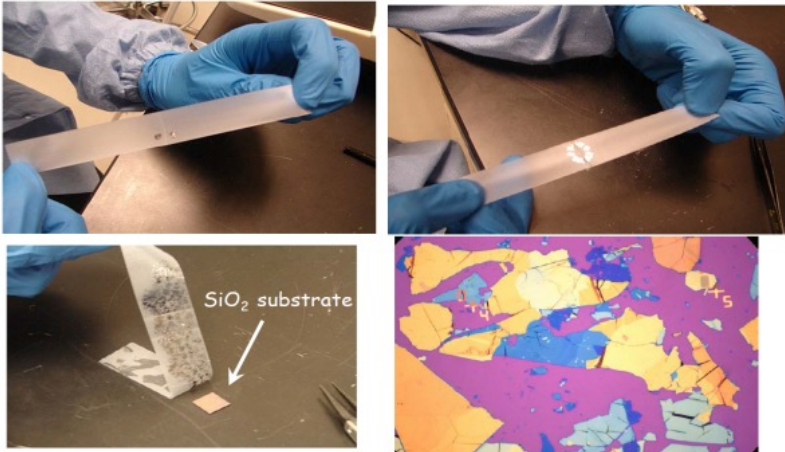


I.Heller et.al, Influence of Electrolyte Composition on Liquid-Gated Carbon Nanotube and Graphene Transistors.

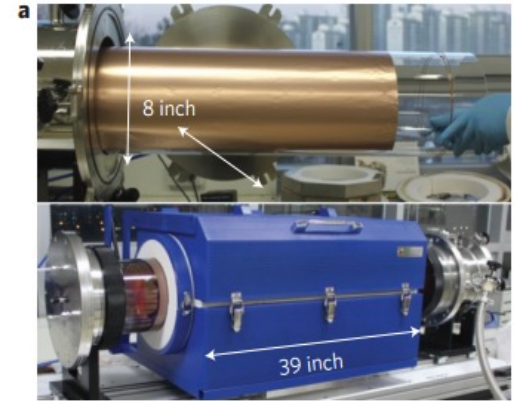
Journal of the American Chemical Society 2010 132

Основные методы получения графена

Механическое расщепление



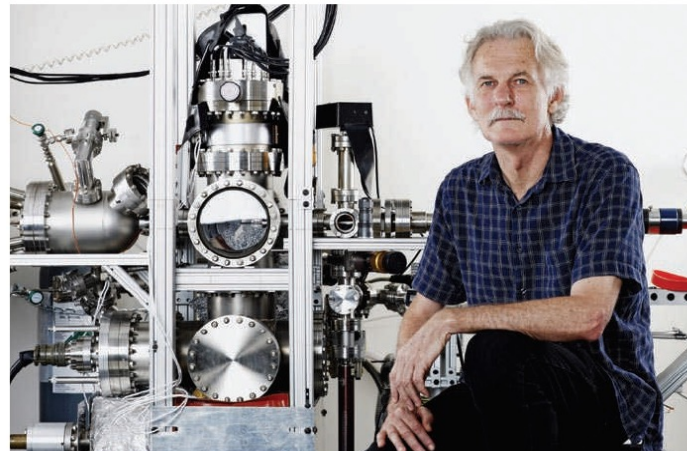
CVD



100m (Sony corporation ©)

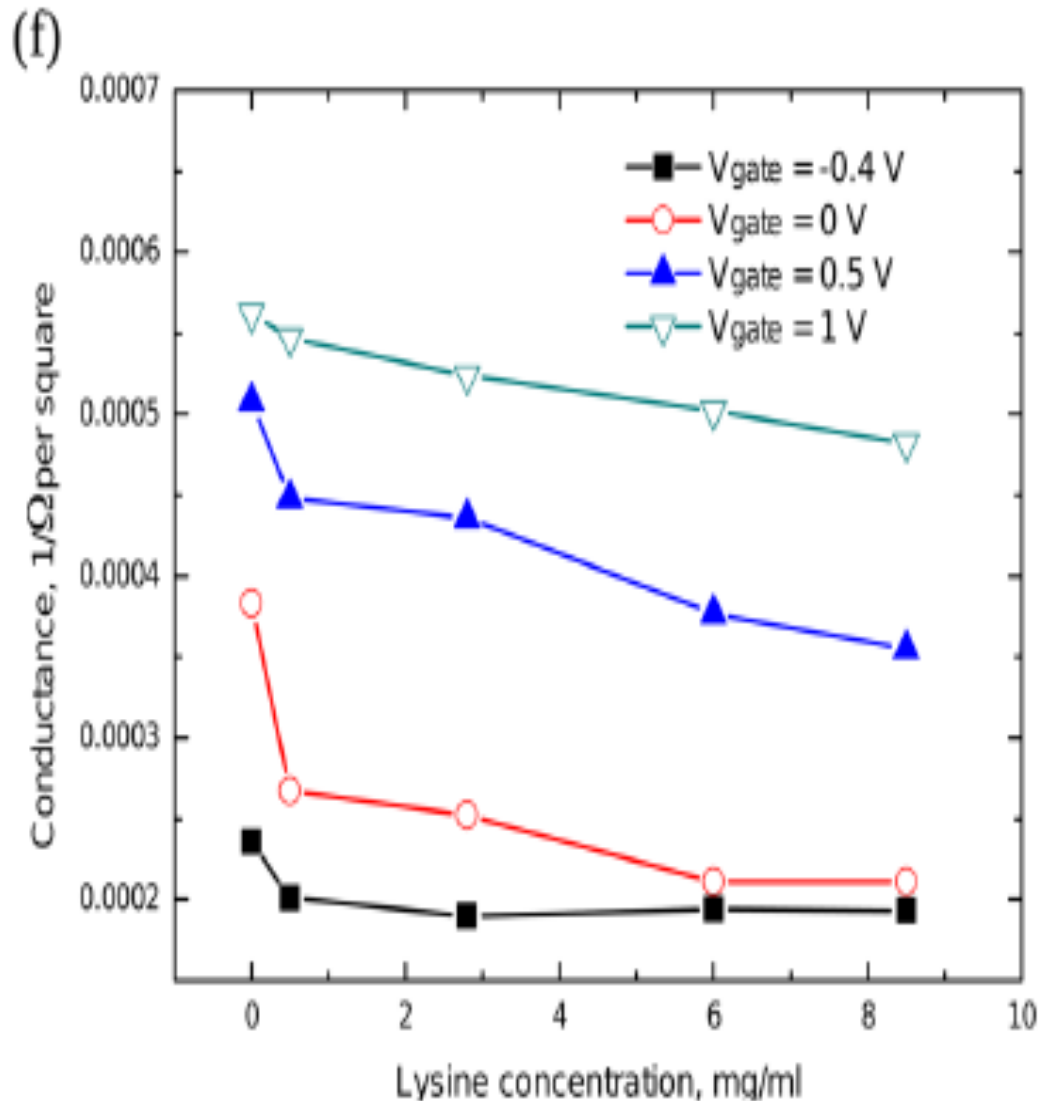
50\$/m²

Разложение SiC



Walter Alexander
"Walt" de Heer

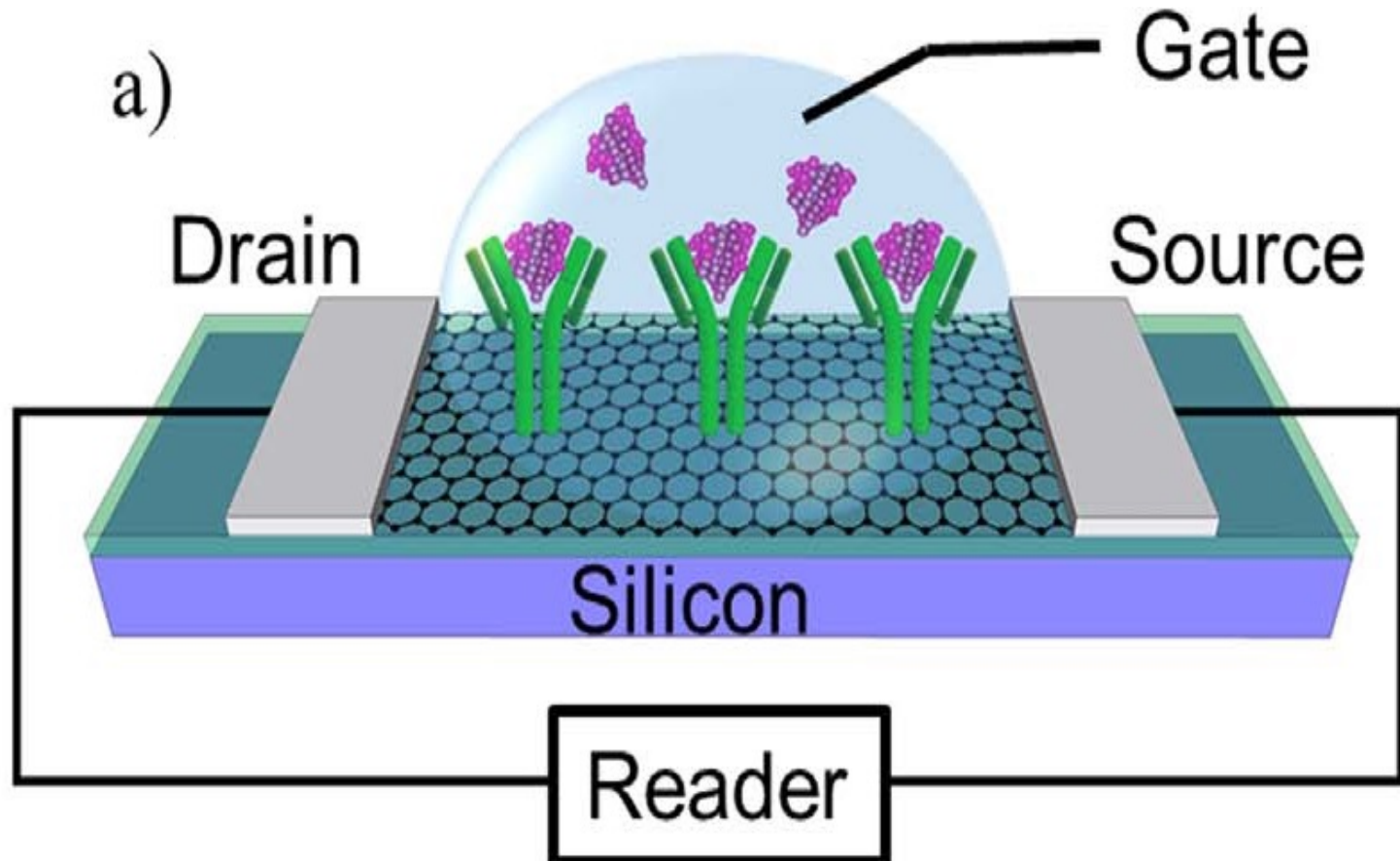
Сенсорный отклик полевого транзистора на основе графена с водным раствором лизина



Чувствительность $\sim 100 \mu\text{g/ml}$,
для канала полевого
Транзистора $\sim 1\text{mm} \times 3\text{mm}$

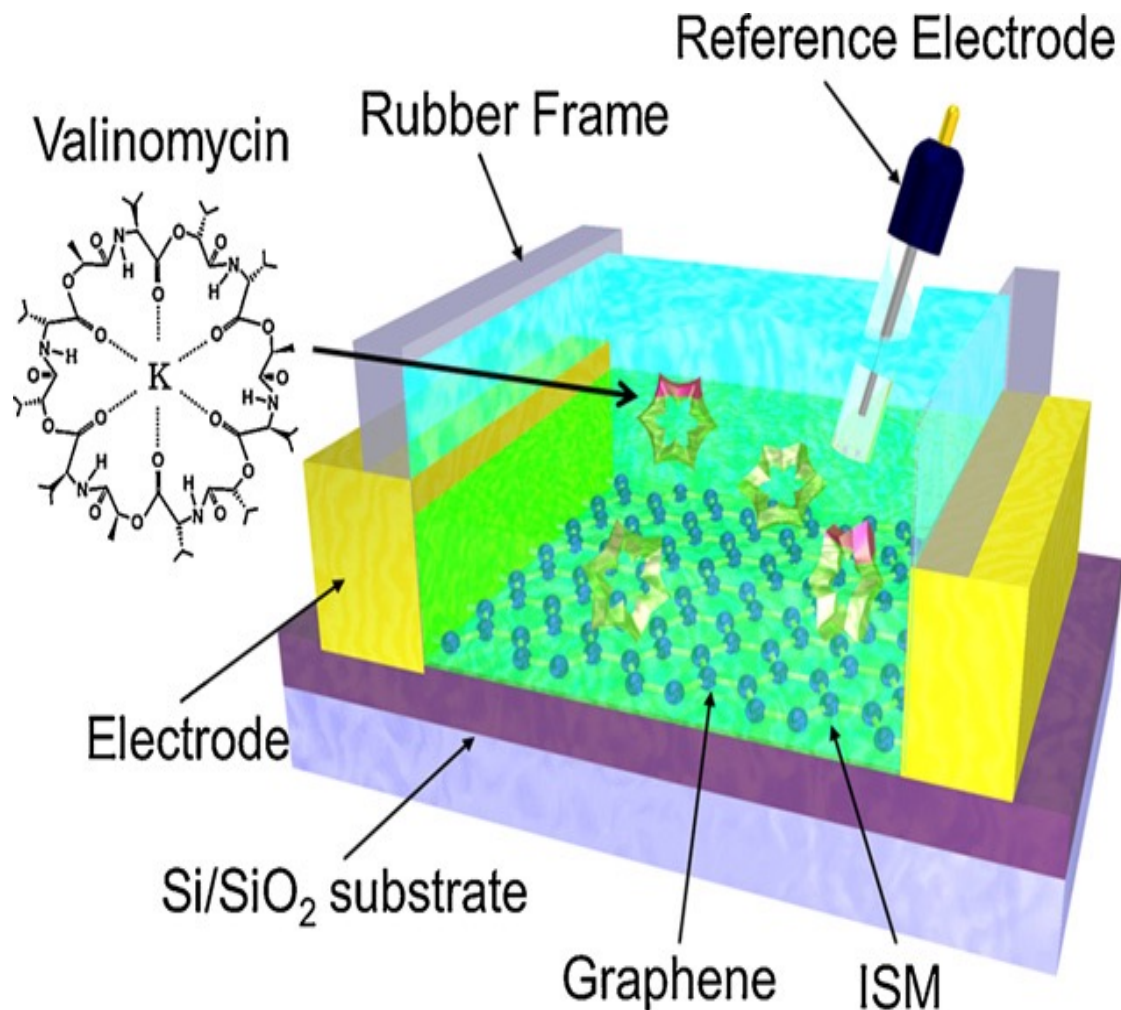
Уменьшение площади канала
позволяет детектировать
меньшее количество веществ

Сенсоры на основе графеновых транзисторных структур (gFET), использующих ковалентную



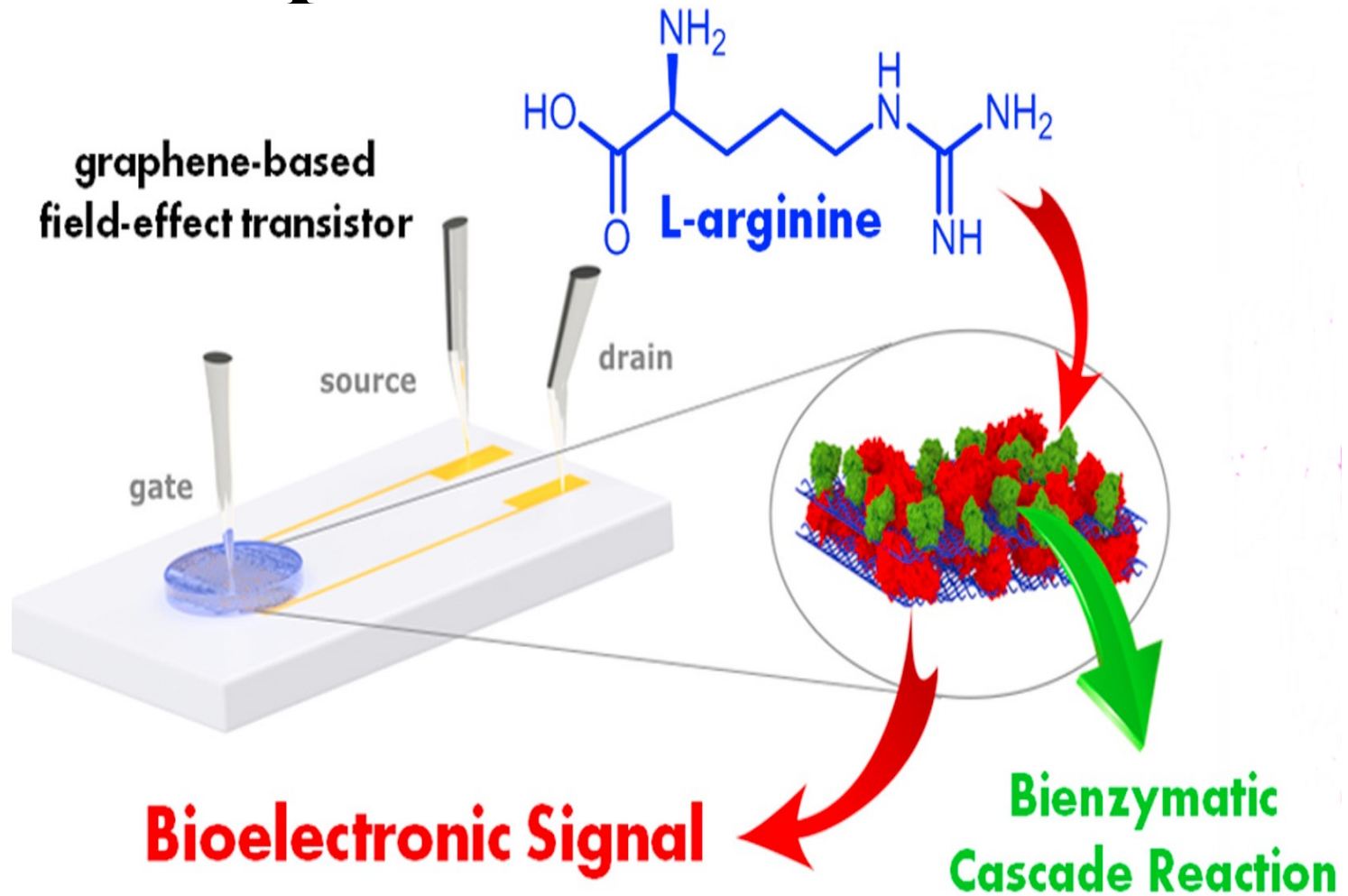
S. Afanashi et.al. Novel graphene-based biosensor for early detection of Zika virus infection. Biosensors and Bioelectronics 100 (2018) 85–88

Сенсоры на основе gFET, использующие селективные мембраны



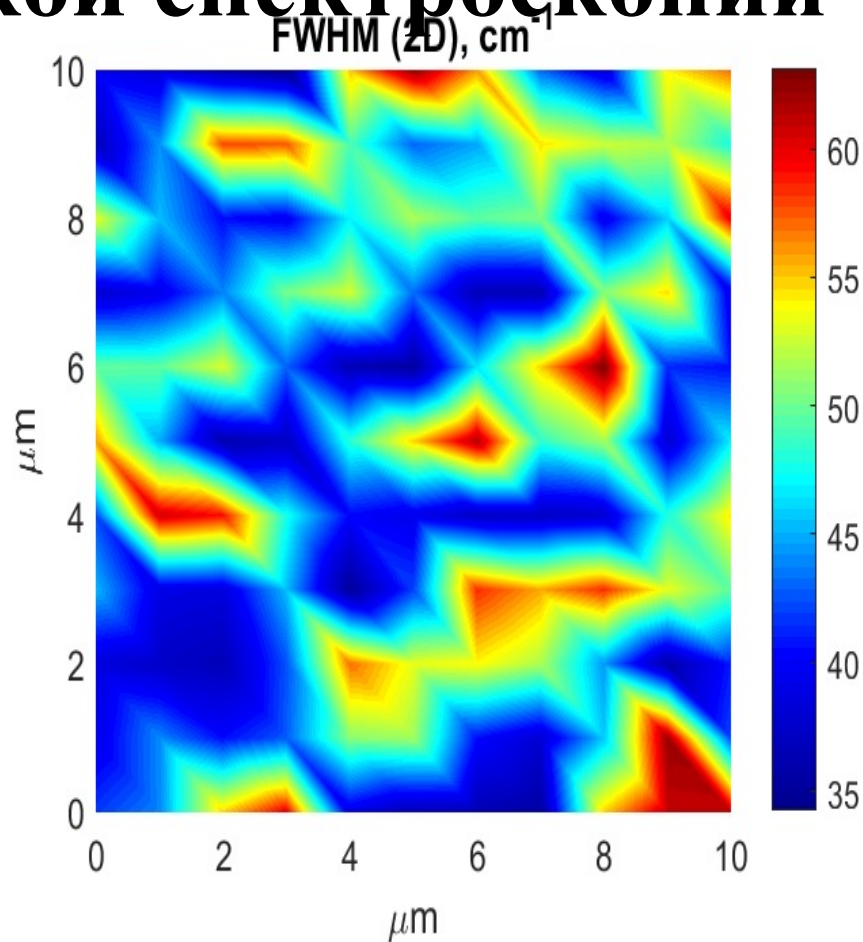
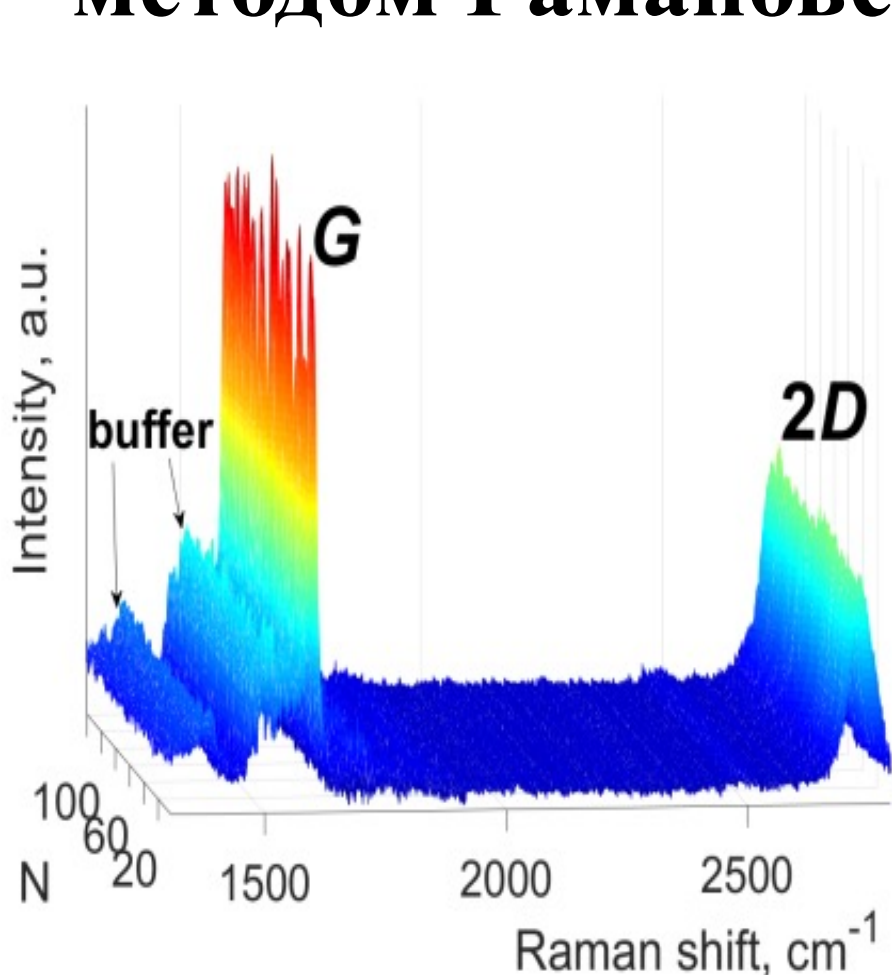
K. Maehashi et.al. Selective ion sensors based on ionophore-modified graphene field-effect Transistors. Sensors and Actuators B 187 (2013) 45–49

Сенсоры на основе gFET для детектирования аминокислот



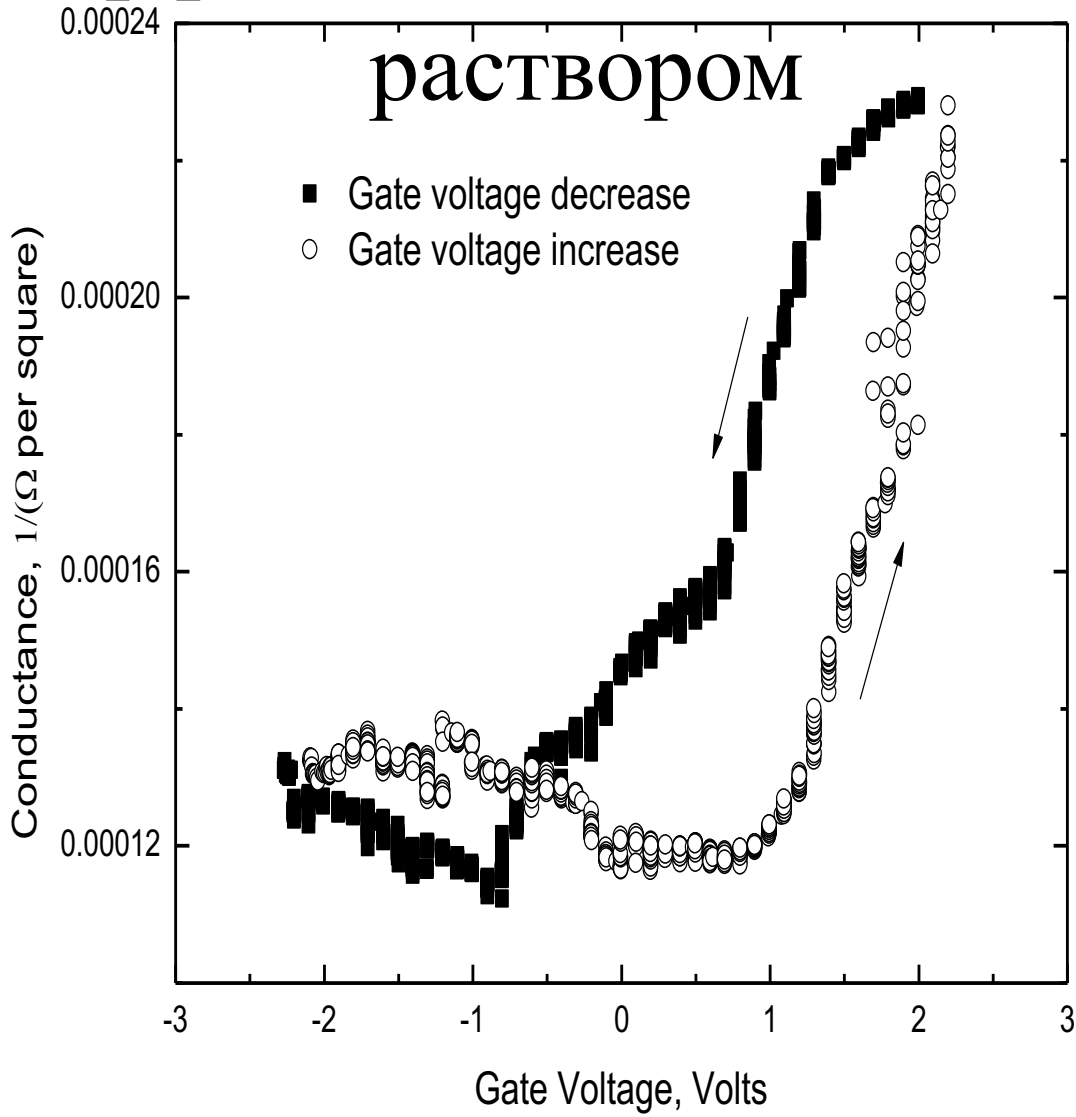
T. Berninger et.al. Cascading reaction of arginase and urease on a graphene-based FET for ultrasensitive, real-time detection of arginine *Biosensors and Bioelectronics* 115 (2018) 104-

Характеризация образцов графена методом Рамановской спектроскопии



Однослойный графен 45%. Средние размеры кристаллитов 60-130 nm. Электронная плотность $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ натяжение поверхности $\sim 0.1\%$. Количество дефектов $N_d < 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Гистерезис в транзисторе на основе графена в интерфейсном контакте с водным раствором



Выводы

- Обнаружено, что увеличение концентрации ионов лизина в водном затворе в GFETs приводит к подавлению однополярной электронной проводимости.
- Эта зависимость противоположна обычно наблюдаемой зависимости для водных растворов более мелких ионов и может быть использована для детектирования лизина.
- Создана простая теоретическая модель, описывающая электрический транспорт носителей заряда и сенсорного отклика в таких GFETs.
- Показана необходимость учета гистерезисных эффектов (память состояния), связанных с образованием метастабильных комплексов за счет квазихимических связей между носителями заряда в графене и молекулярными ионами на его поверхности.
- Обнаруженный новый сенсорный эффект может быть использован для детектирования различных биологических молекул с помощью немодифицированного графена в GFETs, при экранировании поверхности графена молекулами больших размеров с низкой плотностью заряда.

Публикации

Журнальные публикации:

1. А. В. Бутко, В. Ю. Бутко, Ю. А. Кумзеров, Зависимость подвижности носителей заряда в гибридных наноструктурах на интерфейсе графена с молекулярными ионами от их зарядовой плотности. **Физика Твёрдого Тела** 63, 11, 1960 (2021). Impact 0.99 **Q3**.

<http://journals.ioffe.ru/articles/51603>

2. A. V. Butko, V. Y. Butko, S. P. Lebedev, A. A. Lebedev, V. Y. Davydov, I. A. Eliseyev, Y. A. Kumzerov. Detection of lysine molecular ions in solution gated field effect transistors based on unmodified graphene. **Journal of Applied Physics** v. 128, 215302 (2020). Impact 2.328. **Q2**.

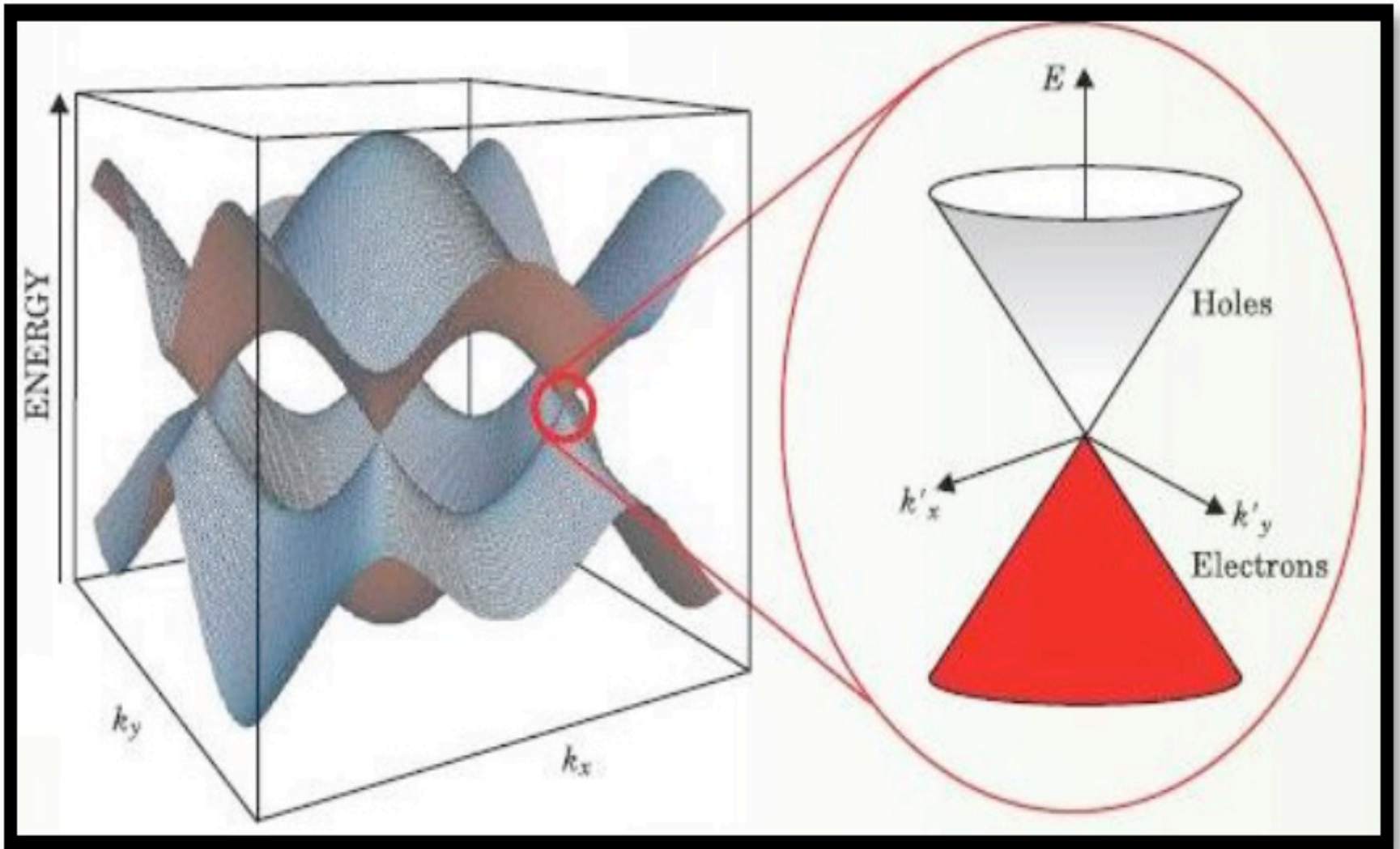
<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0028108>

3. A. V. Butko, V. Yu. Butko, S. P. Lebedev, A. A. Lebedev & Yu. A. Kumzerov. Field Effect in Monolayer Graphene Associated with the Formation of Graphene–Water Interface. **Physics of the Solid State** volume 60, pages 2668–2671(2018). Impact 0.99. **Q3**. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1063783418120107>

4. 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. State memory in solution gated epitaxial graphene. **Applied Surface Science**, v. 444, pp. 36-41, (2018). Impact 6.182. **Q1**.

Энергетическая Структура Графена

$$E = \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$$



Гистерезис в транзисторах на основе графена

