



DOI: 10.18721/JPM.11402

УДК 538.945+539.216.2

АНОМАЛИЯ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК ИЗ ГРАФЕНОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 80 – 120 К

А.А. Ковальчук¹, А.В. Приходько²

¹Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук,
Петрозаводск, Российская Федерация

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Российская Федерация

В работе представлены результаты исследования проводимости пленок из природного углерода в интервале температур 78 – 220 К. Приведены данные структурных исследований методами сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Выявлено, что осаждение природного углерода на подложки с нанесенным токопроводящим покрытием оксида индия позволяет получать структуры нового типа – тонкие пленки, построенные из однородных углеродных сеток, в узлах которых находятся глобулярные наноразмерные частицы в виде искаженных графеновых плоскостей. Методом наносекундной вольт-амперометрии изучено поведение вольт-амперных характеристик углеродных пленок, содержащих графеноподобные фрагменты. Установлено, что при достижении критической температуры резко увеличивается сопротивление образца и проявляется диамагнетизм, сохраняющийся на протяжении 50 термоциклов.

Ключевые слова: графеноподобный углерод, тонкая пленка, проводимость, наносекундная вольт-амперометрия, диамагнетизм

Ссылка при цитировании: Ковальчук А.А., Приходько А.В. Аномалия проводимости пленок из графеноподобного углерода в области температур 80 – 120 К // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11. № 4. С. 15–23. DOI: 10.18721/JPM.11402

THE CONDUCTIVITY OF THE GRAPHENE-LIKE CARBON FILMS: ANOMALY IN THE 80–120 K TEMPERATURE RANGE

A.A. Koval'chuk¹, A.V. Prikhod'ko²

¹Institute of Geology of Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences,
Petrozavodsk, Russian Federation;

²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russian Federation

The paper presents the results of conductivity studies in natural carbon films in the temperature range from 78 to 220 K. The data of structural studies using scanning electron microscopy and Raman spectroscopy are given. It has been found that the deposition of natural carbon on substrates with a conductive coating of indium oxide allows to obtain a new type of structure, that is, thin films, represented by homogeneous carbon nets, in the nodes of which there are globular nano-sized particles in the form of distorted graphene planes. The behavior of the current-voltage characteristics of carbon films containing graphene-like fragments was studied by nanosecond voltammetry. It was established that the sample resistance sharply increased and the sample diamagnetism exhibited (persisting for 50 thermal cycles) at the critical temperature.

Keywords: graphene-like carbon, thin film, conductivity, nanosecond voltammetry, diamagnetism

Citation: A.A. Koval'chuk, A.V. Prikhod'ko, The conductivity of the graphene-like carbon films: Anomaly in the 80–120 K temperature range, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 11 (4) (2018) 15–23. DOI: 10.18721/JPM.11402

Введение

Наблюдение сверхпроводящих свойств природных углеродсодержащих образований с температурой фазового перехода от 10 до 110 К было проведено еще в 1993 году [1]. Авторы предположили, что наличие указанных свойств обусловлено присутствием фуллеридов в составе соединения.

В то же время опубликован ряд исследований (см., например, работу [2]), в которых наблюдалась аномалия, присущая высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) углеродных структур C_{60} -Cu.

В работе [3] (2005 г.) сообщалось о наличии диамагнетизма в природном углеродистом веществе (область 90 – 150 К) с явно выраженной структурной анизотропией. Было показано, что диамагнитные свойства не связаны с присутствием в природном углероде фуллеренов и повышенных концентраций меди. Авторами работы [3] была выдвинута гипотеза, что наблюдаемый эффект обусловлен специфической структурой природного углерода.

Несколько позднее был обнаружен фазовый переход в диамагнитное состояние при 77 – 100 К для мембраны на основе смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} , легированной медью [4]. Однако для такой мембраны было характерным наличие диамагнитной «ямы» (существование диамагнитных свойств в определенном температурном интервале), и при проведении повторных циклов ее охлаждения и нагревания, диамагнетизм не сохранялся.

В результате серии работ, посвященных исследованию мембран на базе фуллеренов, появилась новая технология получения тонких пленок на основе природного углерода [5]. В работе [6] приведены предварительные результаты, свидетельствующие о проявлении диамагнитных свойств в углеродных образцах нового типа.

Цель настоящей работы – выявление аномалий проводимости в интервале температур 78 – 220 К в пленках из природно-

го углерода, содержащих графеноподобные фрагменты.

Объекты исследования

Объектами исследования служили тонкие пленки на основе природного графеноподобного углерода. Их получали путем сублимации исходного порошка углерода в термокамере малых размеров [5].

В качестве исходного использовался порошок шунгитового углерода, изготовленный из шунгита первой разновидности месторождения Шуньга (Карелия, Россия) [12] по технологии, описанной в работе [11].

Согласно этой технологии, сначала шунгит измельчают до частиц размером 0,1 – 10 мкм, затем полученную массу подвергают диспергированию в водной среде в течение 1 – 2 ч (используются мелющие тела размером 1 – 3 мм); после этого ее фильтруют и сушат в естественных условиях. Размер частиц готового порошка составлял 0,01 – 1,0 мкм.

Полученный порошок помещали в термокамеру, расположенную на нагревателе. В верхней части термокамеры располагалась стеклянная подложка с проводящим контактом из оксида индия, предназначенная для осаждения на ней углеродной пленки. Вся конструкция размещалась в вакуумной камере, откачанной до давления 10^{-6} мм рт. ст. Камеру нагревали до температуры 750 °С.

В результате описанного технологического процесса, на подложке формировалась углеродная пленка диаметром 8 мм и толщиной 3 мкм (рис. 1, а).

Размер углеродных наночастиц, образующих тонкую пленку, составлял 50 – 100 нм.

Методика эксперимента

Хорошо известно, что признаками сверхпроводимости материала считаются специфическое поведение вольт-амперной характеристики (ВАХ) и проявление диамагнитного отклика [7].

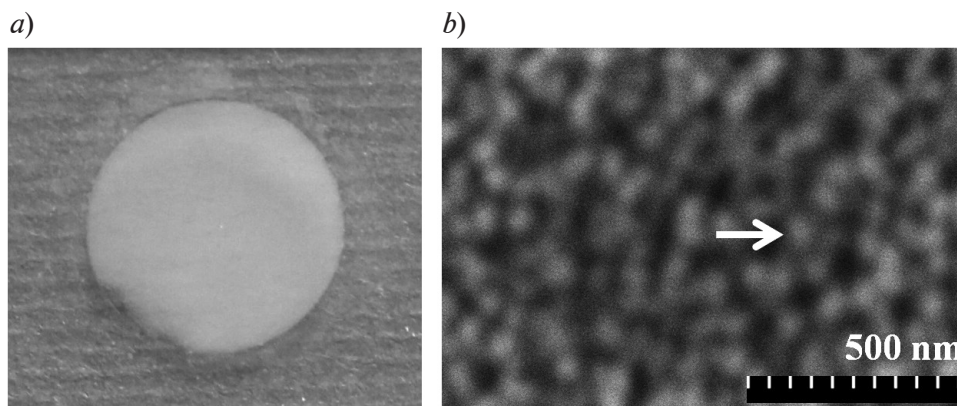


Рис. 1. Фотография (a) и снимок методом сканирующей электронной микроскопии (b) изготовленной углеродной пленки (диаметр 8 мм и толщина 3 мкм); стрелка указывает на одну из наночастиц

В настоящей работе применялись две хорошо отработанные экспериментальные методики: регистрация наносекундных ВАХ и измерения диамагнетизма тонких пленок.

Метод наносекундной вольт-амперометрии [8] основан на регистрации подаваемого на образец (U_i) и отраженного от него (U_r) импульсов напряжения.

Напряжение U на образце, ток I через него и его сопротивление R рассчитываются по следующим формулам:

$$U = U_i + U_r, \quad I = (U_i - U_r) / Z,$$

$$R = Z \frac{U_i + U_r}{U_i - U_r},$$

где Z – волновое сопротивление коаксиальной линии ($Z = 50$ Ом).

Для регистрации диамагнитного отклика использовалась методика [9], основанная на принципе разбаланса частот кварцевых генераторов (частота генерации каждого – 1 МГц) за счет изменения диамагнитных свойств образца. Связь между образцом и первым кварцевым резонатором осуществляется при помощи зонда – ферромагнитной ленты, намагниченной в постоянном магнитном поле (его индукция – 59 мТл).

Относительное изменение частоты df/f линейно зависит от массы кварца. Это обстоятельство позволяет использовать кварц в качестве индикатора касания зонда.

Изменение величины df/f позволяло нам получать данные о поведении магнит-

ной восприимчивости. Оно изучалось в температурном диапазоне от 78 до 220 К, при скорости изменения температуры 0,1 К/мин.

Диаграмма нормального распределения плотности вероятности для температуры перехода T_c (50 термоциклов охлаждения) углеродной пленки в интервале от 78 до 220 К рассчитывалась известным методом, описанным в работе [10].

Первичная оценка однородности углеродных пленок и измерение их толщины проводились на лазерном цветном 3D-микроскопе VK-9700K (Keyence), в котором источником света служил полупроводниковый лазер мощностью 0,9 мВт, с рабочей длиной волны 408 нм.

Структурные особенности полученных углеродных пленок изучались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе SU1510 (Hitachi) с микрозондовой приставкой и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на дисперсионном рамановском спектрометре Nicolet Almega XP (Thermo Scientific). Спектры КР регистрировались на длине волны лазерного излучения 532 нм, при ширине спектрального окна от 100 до 3500 см^{-1} ; последующее разложение полученных спектров осуществлялось с использованием программного обеспечения “Omnic”.

Структурные исследования проводились в «Центре коллективного пользования» Института геологии Карельского на-

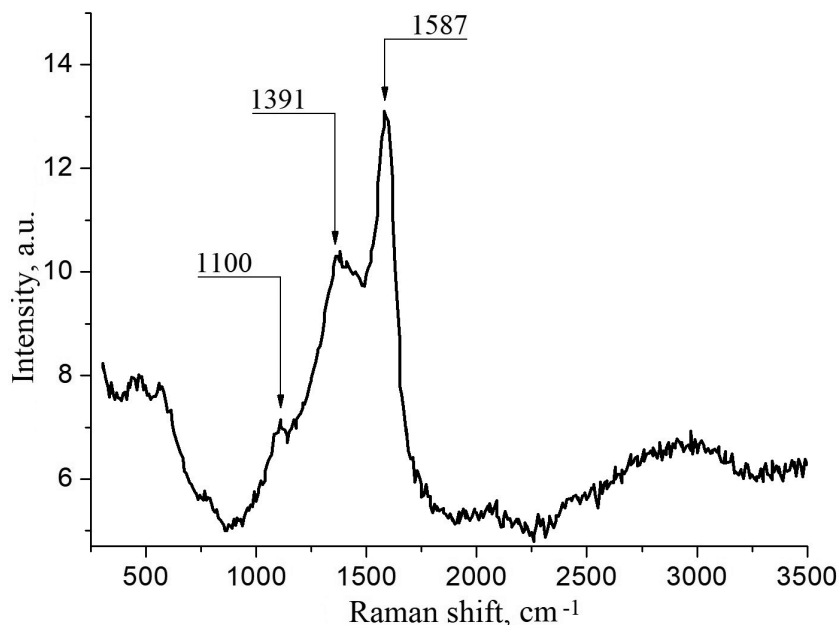


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния полученной углеродной пленки

учного центра Российской академии наук (ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск) и на кафедре информационно-измерительных систем и физической электроники Петрозаводского государственного университета (КИИСиФЭ ПетрГУ).

Проводящие свойства объектов изучались на оборудовании группы фуллереновых исследований СПбПУ Петра Великого (г. Санкт-Петербург).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Данные КР-спектроскопии. В спектре пленки до проведения температурных экспериментов (рис. 2) присутствуют характерные для некристаллических углеродных материалов D - и G -линии первого порядка при волновых числах 1391 и 1587 cm^{-1} соответственно.

В отличие от спектра КР исходного порошка шунгитового углерода, вторая гармоника ($2D$ и $2G$) в спектре исследуемого образца отсутствует, но появляется D_4 -линия, или T -линия, на частоте 1110 cm^{-1} , которую в ряде работ исследователи характеризуют неоднозначно, в том числе ее приписывают деформации графеновых плоскостей [13].

В нашей более ранней работе [5], из

анализа спектров КР был сделан вывод о присутствии графеновых фрагментов в исследуемых пленках.

Вольт-амперные характеристики. При анализе полученных ВАХ обращает на себя внимание наличие на них падающих участков при 78 К (рис. 3, вставка), что служит одним из признаков аномального поведения проводимости и может говорить о проявлении объектом сверхпроводящих свойств.

Нелинейный характер ВАХ в этом состоянии при 78 К может также свидетельствовать о существовании в углеродной пленке каналов с проводимостью, обусловленной, например, контактными эффектами, которые не связаны с проявлением сверхпроводимости.

Падающие участки частично компенсируются нормальным протеканием тока в неоднородной структуре. При дальнейшем увеличении тока эти участки исчезают и переходят в нормальное состояние (см. рис. 3, участок кривой 1 при токах свыше 2,5 мА).

После достижения критической температуры $T_c = 81$ К образец переходит в нормальное состояние, которое характеризуется омическим поведением (см. рис. 3, кривая 2). Сопротивление образца увели-

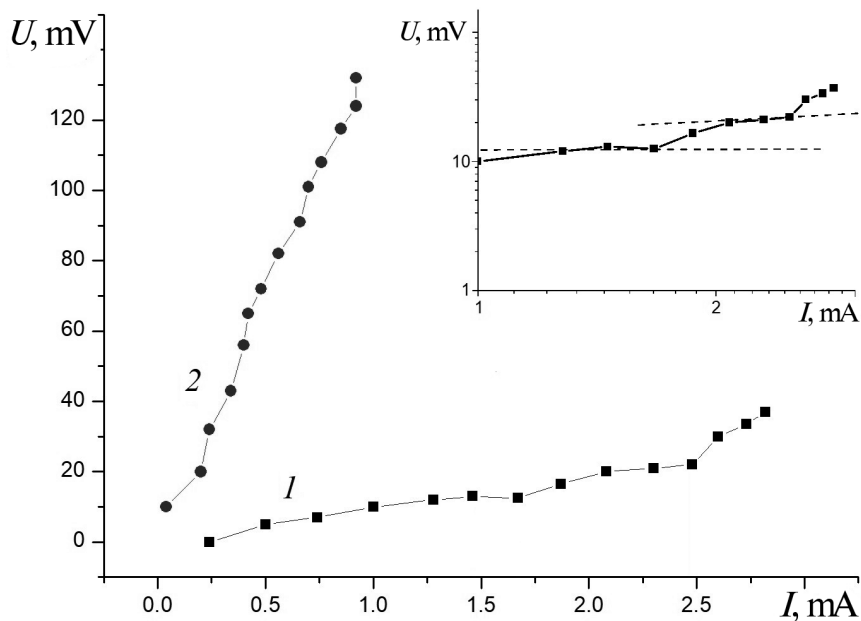


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики углеродной пленки при 78 К (1) и 220 К (2). На вставке приведен фрагмент кривой 1 в логарифмическом масштабе, пунктиром обозначены падающие участки

чивается на один-полтора порядка (рис. 4).

ВАХ аналогичного вида наблюдались ранее [14] для системы Cu_nC_{60} .

Температурная зависимость сопротивления. На рис. 4 представлен типичный гра-

фик зависимости электрического сопротивления образца от температуры в интервале от 78 до 89 К. На рисунке выделен участок изменения проводимости (ширины перехода) $\Delta = 4$ К.

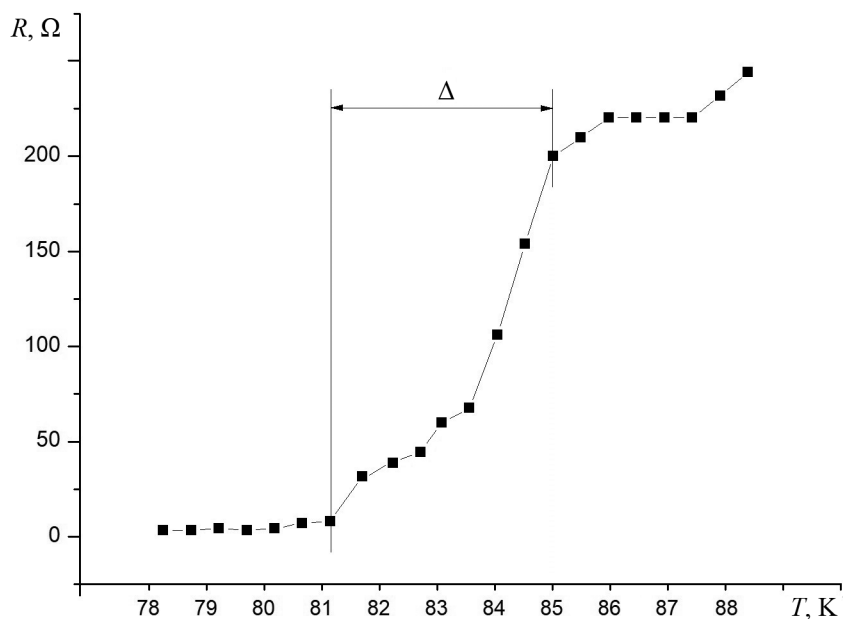


Рис. 4. Зависимость сопротивления углеродной пленки от температуры; Δ – ширина перехода (участок изменения проводимости)

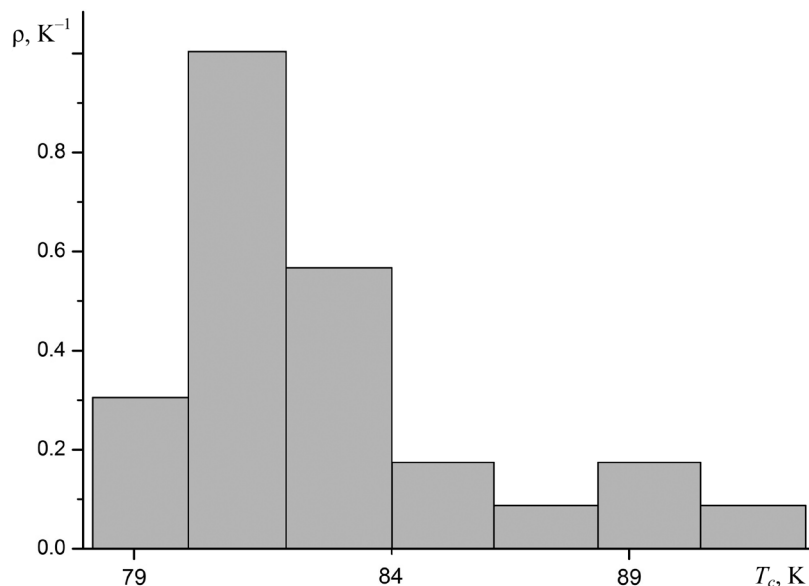


Рис. 5. Диаграмма распределения плотности вероятности для температуры перехода T_c (50 термоциклов охлаждения) углеродной пленки в интервале от 78 до 220 К; среднее значение $T_c = 81$ К

Отметим, что подобное изменение сопротивления наблюдалось в работе [15] у высокоориентированного пиролиитического графита, интеркалированного монослоями $\text{Cu} - \text{O}$, но эффект был неустойчив и исчезал после нескольких термоциклов.

На рис. 5 представлена диаграмма распределения плотности вероятности ρ для температуры перехода T_c (50 термоциклов охлаждения) в интервале температур от 78 до 220 К, при среднем значении $T_c = 81$ К.

На рис. 6 представлена температурная

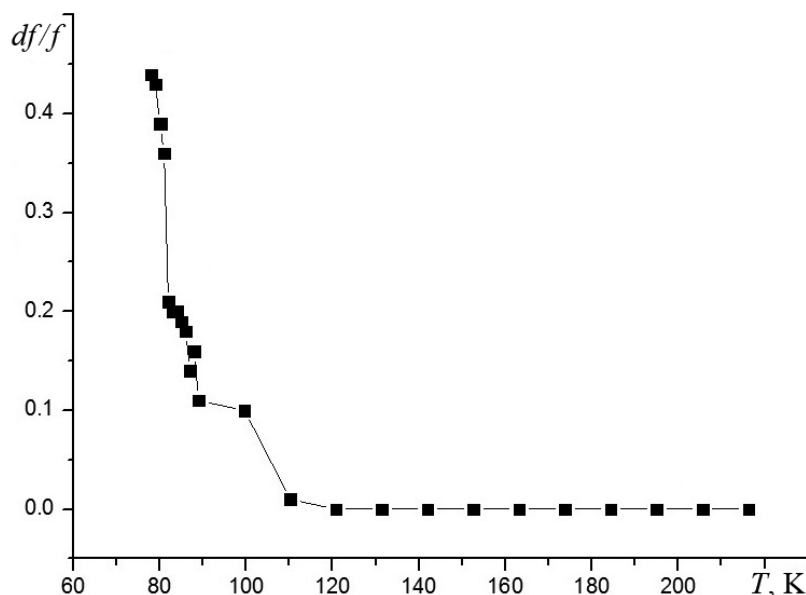


Рис. 6. Температурная зависимость относительного изменения частоты двух кварцевых резонаторов для углеродной пленки

зависимость относительного изменения частоты df/f двух кварцевых резонаторов для углеродной пленки.

Полученное значение $T_c = 81$ К близко к полученному в работе [3] для шунгитовых пород месторождения Чеболакша. Аналогичный результат был ранее обнаружен для мембраны на основе фуллеренов C_{60} и C_{70} , легированной медью [4]. Однако для такой мембраны было характерным наличие диамагнитной «ямы» (проявление диамагнитных свойств в определенном температурном интервале). В сильно неоднородных областях образца наблюдалось разрушение диамагнитного состояния. Кроме того, при проведении повторных циклов охлаждения и нагревания фуллереновых мембран, диамагнитный эффект вообще не сохранялся [4].

Представленные в настоящей работе результаты свидетельствуют о практически важных свойствах углеродной пленки: из-

менении проводимости под действием температуры, а также наличии диамагнетизма, способного сохраняться в образцах на протяжении 50 термоциклов.

Заключение

Полученные в настоящем исследовании углеродные пленки характеризуются аномалией проводимости и сохранением диамагнитного эффекта в температурном интервале 78 – 110 К на протяжении всех термоциклов.

Такие практически важные свойства углеродных пленок достигнуты благодаря использованию в качестве исходного углеродного материала специально подготовленного порошка шунгитового углерода.

Работа выполнена при поддержке гранта программы «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор № 11094 ГУ/2016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Мастеров В.Ф., Чудновский Ф.А., Козырев С.В., Зайденберг А.З., Рожкова Н.Н., Подосенова Н.Г., Стефанович Г.Б.** Микроволновое поглощение в шунгитах, содержащих фуллерены // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. 1993. Т. 6. № 9-10. С. 1848–1851.
2. **Masterov V.F., Prikhodko A.V., Konkov O.I.** The metal-insulator transition and superconductivity in allotropes of carbon intercalated with copper: Prediction and experiment // *Fullerene Science and Technology*. 1998. Vol. 6. No. 3. Pp. 481–497.
3. **Kovalevski V.V., Prikhodko A.V., Buseck P.R.** Diamagnetism of natural fullerene-like carbon // *Carbon*. 2005. Vol. 43. No. 2. Pp. 401–405.
4. **Приходько А.В., Коньков О.И.** Школа В.Ф. Мастера и фуллереновые исследования на кафедре экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета // *Физика и техника полупроводников*. 2002. Т. 36. № 11. С. 1286–1290.
5. **Коньков О.И., Михайлина А.А., Приходько А.В., Рожкова Н.Н.** Наноструктурированные мембраны на основе природного углеродного материала // *Оптический журнал*. 2016. Т. 83. № 5. С. 24–28.
6. **Ковальчук А.А., Приходько А.В.** Проявление диамагнетизма в новых углеродных наноматериалах // *Материалы 24-й Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВКНСФ-24)*. Томск, 2018. С. 81–82.
7. **Arutyunov K.Yu.** Nanoscale superconductivity: physics and applications // *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures: Reviews and Short Notes*. Minsk: World Scientific. 2013. Pp. 191–194.
8. **Jantsch W., Heinrich H.** A method for subnanosecond pulse measurements of I-V characteristics // *Review of Scientific Instruments*. 1970. Vol. 41. No. 2. Pp. 228–230.
9. **Приходько А.В., Коньков О.И.** Наблюдение эффекта Мейснера в медьсодержащих фуллеридах // *Физика и техника полупроводников*. 2001. Т. 35. № 5. С. 687–689.
10. **Рамачандран Б.** Теория характеристических функций. М.: Наука, 1975. 224 с.
11. **Chou N.H., Pierce N., Lei Y., Perea-Lopez N., Fujisawa K., Subramanian S., Robinson J.A., Chen G., Omichi K., Rozhkov S.S., Rozhkova N.N., Terrones M., Harutyunyan A.R.** Carbon-rich shungite as a natural resource for efficient Li-ion battery electrodes // *Carbon*. 2018. Vol. 130. Pp. 105–111.
12. **Рожкова Н.Н.** Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. 100 с.
13. **Ferrari A.C., Robertson J.** Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical,*

Physical & Engineering Sciences. 2004. Vol. 362. No. 1824. Pp. 2477–2512.

14. **Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Теруков Е.И.** Высокотемпературная сверхпроводимость в системе углерод – медь // Письма в Журнал технической физики. 1994.

Статья поступила в редакцию 20.06.2018, принята к публикации 27.09.2018.

Т. 20. № 15. С. 17–21.

15. **Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Шакланов А.А.** Электрические свойства монослоев Cu–O, интеркалированных в кристаллический графит // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 1. С. 97–100.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

КОВАЛЬЧУК Анна Аркадьевна – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований наноматериалов Института геологии Карельского научного центра Российской академии наук, г. Петрозаводск, Российская Федерация.

185910, Российская Федерация, г. Петрозаводск, Пушкинская ул., 11
eniaam@list.ru

ПРИХОДЬКО Александр Владимирович – доктор физико-математических наук, профессор Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
aleks@physics.spbstu.ru

REFERENCES

[1] **V.F. Masterov, F.A. Chudnovsky, S.V. Kozyrev, et al.**, Microwave absorption in schungites containing fullerenes, Superconductivity. 6(9) (1993) 1848–1851.

[2] **V.F. Masterov, A.V. Prikhodko, O.I. Konkov**, The metal-insulator transition and superconductivity in allotropes of carbon intercalated with copper: Prediction and experiment, Fullerene Science and Technology. 6(3) (1998) 481–497.

[3] **V.V. Kovalevski, A.V. Prikhodko, P.R. Buseck**, Diamagnetism of natural fullerene-like carbon, Carbon. 43(2) (2005) 401–405.

[4] **A.V. Prikhodko, O.I. Konkov, V.F. Masterov's school and fullerene research at the department of experimental physics, St. Petersburg State Technical University, Semiconductors. 36(11) (2002) 1204–1208.**

[5] **O.I. Konkov, A.A. Mikhaylina, A.V. Prikhodko, N.N. Rozhkova**, Nanostructured membranes based on a natural carbon material, Journal of Optical Technology. 83(5) (2016) 286–289.

[6] **A.A. Kovalchuk, A.V. Prikhodko**, Proyavlenie diamagnetizma v novykh uglerodnykh nanomaterialakh [Exhibition of diamagnetism in new carbon nanomaterials], Materials of the 24th All-Russian Scientific Conference of Physics for Students and Young Scientists, Tomsk (2018) 81–82.

[7] **K.Yu. Arutyunov** Nanoscale superconductivity: physics and applications // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures: Reviews and Short Note. Minsk: World Scientific (2013) Pp.191–194.

Received 20.06.2018, accepted 27.09.2018.

[8] **W. Jantsch, H. Heinrich**, A method for subnanosecond pulse measurements of I-V characteristics, Review of Scientific Instruments. 41 (2) (1970) 228–230.

[9] **A.V. Prikhodko, O.I. Konkov**, The Meissner effect in copper-containing fullerenes, Semiconductors. 35 (6) (2001) 659–661.

[10] **B. Ramachandran**, Advanced theory of characteristic functions, Publishing Society, Calcutta, 1967.

[11] **N.H. Chou, N. Pierce, Y. Lei, N., et al.**, Carbon-rich shungite as a natural resource for efficient Li-ion battery electrodes, Carbon. 130 (2018) 105–111.

[12] **N.N. Rozhkova**, Nanocarbon of schungites, Karelian Research Center of the RAS, Petrozavodsk, 2011.

[13] **A.C. Ferrari, J. Robertson**, Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences. 362(1824) (2004) 2477–2512.

[14] **V.F. Masterov, A.V. Prikhodko, O.I. Konkov, et al.**, High-temperature superconductivity in the carbon-copper system, Technical Physics Letters. 20(15) (1994) 614–615.

[15] **V.F. Masterov, A.V. Prikhodko, O.I. Konkov, A.A. Shaklanov**, Electrical properties of Cu–O monolayers intercalated into crystalline graphite, Physics of the Solid State. 39(1) (1997) 84–86.

THE AUTHORS

KOVAL'CHUK Anna A.

Institute of Geology of Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., Petrozavodsk, 185910, Russian Federation
eniaam@list.ru

PRIKHOD'KO Aleksandr V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation
aleks@physics.spbstu.ru