



**Ковальчук Анна Аркадьевна**

**Технология получения, структура и электромагнитные свойства тонких  
пленок шунгитового углерода**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург  
2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, доцент  
**Апушкинский Евгений Геннадиевич**

**Официальные оппоненты:** **Каманина Наталия Владимировна**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, начальник отдела «Фотофизика наноструктурированных материалов и устройств» Акционерного общества "Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова", г. Санкт-Петербург

**Ястребов Сергей Гурьевич**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории нелинейных оптических и фотоэлектрических явлений в полупроводниках Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Петрозаводский государственный университет», г. Петрозаводск

Защита состоится 27 декабря 2022 года в 16:00 на заседании диссертационного совета У.2.6.6.18 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, лит. П (Химический корпус), ауд. 52

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» <https://www.spbstu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» ноября 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета У.2.6.6.18  
кандидат химических наук

Тюрикова Ирина Андреевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Углеродные наноматериалы нашли широкое применение в самых различных областях техники, промышленности, строительства, медицины. Углеродные материалы нового поколения – фуллерены, нанотрубки, ультрадисперсные алмазы, графен и т. д. являются предметом активных научных и прикладных исследований. Это объясняется специфическим комплексом свойств наноматериалов, включающим электрофизические, сорбционные свойства, прочностные характеристики, устойчивость к экстремальным воздействиям, каталитическую активность.

Стремление технологий к миниатюризации требует поиска новых многофункциональных материалов, при этом толщина проводящих элементов является критическим параметром. Тонкопленочные материалы хорошо зарекомендовали себя в качестве элементов полупроводниковых устройств, датчиков газа и покрытий, увеличивающих функциональность поверхности, а экологичные способы получения пленок, исследование их физических свойств и создание на их основе функциональных материалов относятся к приоритетным направлениям фундаментальных и поисковых научных исследований. Использование материалов в тонкопленочном виде позволяет уйти от объемных образцов, т. е. сократить расход исходного сырья.

Как известно, в наноразмерном состоянии многие вещества приобретают новые свойства и становятся более активными в физическом, химическом и биологическом отношении. Наночастицы углерода благодаря широкому распространению в природе, играют важную роль во многих биологических и геохимических процессах, а использование их в области нанотехнологий позволяет улучшить электропроводные, теплопроводные, механические свойства уже известных материалов и веществ. Но выделение углеродных наночастиц зачастую связано с ресурсозатратными и технологически сложными процессами.

Графен, являясь стабильной двумерной формой углерода наиболее хорошо изученной теоретически, сочетает в себе целый ряд уникальных характеристик: сверхпроводимость, высокая теплопроводность, исключительная прочность и упругость, оптическая прозрачность, и пр. В тоже время кристаллическая структура графена влечет за собой определённые трудности на пути его практического применения.

Прежде всего это касается технологии массового производства высококачественных графеновых пластин и пленок. Проблема заключается в том, что методы производства графена, разработанные и применяемые сейчас, позволяют получать только единичные образцы небольшого размера (обычно до нескольких квадратных сантиметров).

В этой связи актуальной становится задача поиска и оптимизации технологий выделения и стабилизации графеновых наночастиц, обеспечивающих масштабируемый и экономически эффективный синтез.

### **Степень разработанности темы исследования**

Наиболее часто применимым способом получения углеродных наночастиц является их искусственный синтез, но это не единственный путь их получения. Вторым источником такого рода углеродных материалов служат природные углеродсодержащие месторождения.

Природный углерод шунгитовых пород рассматривается как источник графеновых фрагментов. Он характеризуется многоуровневой структурной организацией: от листов восстановленного оксида графена размером  $\sim 1$  нм до агрегатов глобул размером десятки нанометров.

Среди методов получения углеродных наночастиц чаще всего выделяют лазерную абляцию, химическое осаждение из газовой фазы и электродуговой разряд. В литературе находятся лишь единичные публикации о получении наноуглеродного материала из шунгитовых пород традиционными методами.

На данный момент шунгитовое сырье используется для очистки сточных вод от органических и нефтепродуктов, как горючее в металлургии, наполнитель в резинах и строительных материалах и смазках. Использование этого ценного

углеродного материала в высокотехнологичном производстве затруднено изменчивостью его химического состава и структурной неоднородностью. В связи с чем существует необходимость в поиске способа выделения шунгитового углерода с воспроизводящимися свойствами.

**Целью** диссертационной работы является разработка нового способа выделения и стабилизации графеновых фрагментов в форме тонких пленок шунгитового углерода, исследовании их структуры и электромагнитных свойств, выявлении влияния технологических параметров получения пленок на их свойства.

В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

1. Разработать технологию изготовления тонких пленок из природного углерода на подложках методом термического осаждения; получить пленки на подложках разных типов.

2. Охарактеризовать структуру объектов исследования методами лазерной 3D-микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

3. Провести исследования электромагнитных свойств пленок из природного углерода, включая:

– Измерения проводимости в наносекундном диапазоне воздействия в интервале температур от азотной до комнатной.

– Регистрацию изменения магнитной восприимчивости в интервале температур от азотной до комнатной.

– СВЧ-исследования проводимости при частоте 1,2 ГГц и температуре выше комнатной.

4. Установить влияние технологических факторов на свойства пленок из природного углерода.

**Научная новизна работы:**

1. Впервые показано, что тонкие пленки природного шунгитового углерода, содержащие фрагменты графена, могут быть получены методом

термического осаждения в технологически простых условиях: без использования высоких температур (до 750 °С) и катализаторов.

2. Впервые установлено проявление устойчивого диамагнитного эффекта в температурном интервале от 77 до 89 К в тонких пленках природного шунгитового углерода при переходе в низкоомное состояние

3. Впервые на тонких пленках природного шунгитового углерода обнаружен эффект десорбции кислорода при температурах выше комнатной.

### **Теоретическая и практическая значимость:**

1. Решена технологическая задача выделения графеновых фрагментов путем получения однородных пленок экономичным и технологически простым способом.

2. Изучение морфологии и спектров комбинационного рассеяния пленок природного углерода показало влияние подложки на их структуру. Это может быть использовано при формировании пленок заданной структуры.

3. Экспериментально доказано существование низкоомного состояния в пленках природного углерода, содержащих графеновые фрагменты, сопровождающегося проявлением диамагнетизма.

4. Установлено наличие процесса десорбции кислорода в пленках природного углерода, содержащих графеновые фрагменты при нагреве пленки СВЧ-излучением частотой 1,2 ГГц.

5. Изучение оптических и электромагнитных свойств пленок, содержащих графеновые фрагменты, показало перспективность их применения для газовых сенсоров и в технологиях производства полупроводников.

### **Методология и методы исследования**

Объектами исследования являются тонкие пленки природного шунгитового углерода (ШУ), содержащие графеновые фрагменты. Пленки были получены по оригинальной технологии в термокамере малого размера на подложках, где в качестве углеродного сырья использовался порошок ШУ размерностью 0,01-1 мкм.

Для оценки однородности пленок применялись лазерная сканирующая

микроскопия (ЛСМ) и спектрофотометрия. Исследование морфологии и элементного состава пленок проводились методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Более детальное исследование структуры пленок проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Исследования проводимости пленок осуществлялись методом наносекундной вольтамперометрии, методом регистрации диамагнитного отклика и методом измерения СВЧ-проводимости.

**На защиту выносятся следующие основные положения:**

1. Термическое осаждение природного шунгитового углерода при 750 °С на подложке с проводящим покрытием позволяет получать структуры в виде однородных углеродных сеток, состоящих из глобулярных наноразмерных частиц. Глобулы размером десятки нанометров, в свою очередь, образованы из графеновых фрагментов (искаженных фрагментов графеновых плоскостей).

2. Переход пленок на основе природного углерода, содержащих графеновые фрагменты, в низкоомное состояние, сопровождающееся проявлением диамагнетизма, устойчиво наблюдается в температурном интервале от 77 до 89 К со средней критической температурой 81 К.

3. Наблюдается аномалия СВЧ-проводимости пленок, содержащих графеновые фрагменты, связанная с десорбцией кислорода в температурном интервале 290-360 К.

**Достоверность результатов и обоснованность выводов**, полученных в диссертационной работе, определяется комплексным использованием экспериментальных и аналитических методик, подтверждением воспроизводимости результатов, а также детальным сравнением с литературными данными других авторов.

**Личный вклад автора**

Все экспериментальные результаты, их непосредственная обработка и анализ, изложенные в диссертационной работе, получены автором лично или в соавторстве при его непосредственном участии.

### **Апробация результатов**

Материалы диссертационной работы докладывались на всероссийских и международных конференциях: 8-я и 10-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (Москва, г. Троицк, 2014, 2016); XXIII Международная конференция «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте» (Новороссийск, 2015); VIII Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (Рязань, 2015); Международная молодежная конференция «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 2015); Форум с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 2015, 2017, 2018); II Всероссийская научно-техническая конференция «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2016); Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 70-летию КарНЦ РАН «Роль науки в решении проблем региона и страны: фундаментальные и прикладные исследования» (Петрозаводск, 2016); The 17<sup>th</sup> and the 19<sup>th</sup> International Conference «Laser Optics» (Санкт-Петербург, 2016, 2020, 2022); The 9<sup>th</sup> and the 10<sup>th</sup> International Conference «Material Technologies and Modeling» (Ariel, Israel, 2016, 2018); Международный семинар-симпозиум «Нанопластика и Наноматериалы» (Санкт-Петербург, 2016, 2017, 2018, 2021); V международная конференция «Наноструктурные материалы» (Минск, Беларусь, 2016); The 28<sup>th</sup> International Conference on Diamond and Carbon Materials (Gothenburg, Sweden, 2017); 24-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Томск, 2018); XXIX молодежная научная школа-конференция, посвященная памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова (Петрозаводск, 2018, 2021, 2022); Научно-практический семинар: «Физико-химические методы изучения минеральных агрегатов, минералоидов и синтетических материалов: проблемы и перспективы» (Петрозаводск, 2018); XIII Международная конференция «Прикладная оптика» (Санкт-Петербург, 2018); 71-я Всероссийская научная конференция обучающихся



и молодых ученых «Науки о земле: задачи молодых» (Петрозаводск, 2019); The 6<sup>th</sup> International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Санкт-Петербург, 2019); The 14<sup>th</sup> International Conference Advanced Carbon Nanostructures (Санкт-Петербург, 2019); The 20<sup>th</sup> International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (Würzburg, Germany, 2019); The Conference «Photonic, Optoelectronic, Electronic Materials» (Санкт-Петербург, 2021); The 9<sup>th</sup> International Conference «Modern Nanotechnologies And Nanophotonics For Science And Industry» (Владимир, 2021); 32-я Международная конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КрыМиКо) (Севастополь, 2022).

Работа выполнена в соответствии с планами НИР государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 205 «Геология, минералогия и технология шунгитовых пород» (ГР № 01201357015) и № 212: «Графеновый наноуглерод как признак специфичности шунгитовых пород, его гибридных и композиционных материалов» (ГР № АААА-А18-118020690131-4), а также при частичной финансовой поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (соглашение № 11094 ГУ/2016).

Результаты диссертационной работы используются на кафедре Физики и прикладной математики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» в рамках выполнения темы государственного задания «Наносистемные устройства на основе кластерных биметаллических пленок для создания одноэлектронных приборов» при создании гибридных наноструктур с контролируемым составом и топологией, получаемых в процессе лазерного синтеза.

### **Публикации**

Основные результаты по теме диссертации изложены в 19 работах: 3 из них в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации научных

результатов кандидатских диссертаций; 11 в журналах, входящих в международные базы цитирования Web of Science, Scopus. Получен патент РФ, «ноу-хау» и зарегистрирована база данных.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (218 наименований). Полный объем работы составляет 127 страниц машинописного текста, включая 39 рисунков, 3 таблицы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы и дана ее общая характеристика. Сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту. Представлены данные об апробации полученных результатов.

**В первой главе** проведен анализ имеющихся литературных данных об углеродных наноструктурах (фуллерены и графен), обнаруженных в природе – в ШУ.

Рассмотрены различные методы выделения углеродных наночастиц, описаны их преимущества и недостатки. Отмечено, что большинство существующих и применяемых методов являются ресурсозатратными и технологически сложными.

Особое место литературного обзора отведено анализу эмпирических данных, касающихся электрофизических свойств шунгитовых пород и ШУ.

Результаты литературного обзора свидетельствуют о необходимости разработки технологии выделения и стабилизации графеновых наночастиц из ШУ способной обеспечить масштабирование получаемых материалов.

**Вторая глава** посвящена детальному описанию разработанной технологии изготовления тонких углеродных пленок и первичной оценке их однородности.

Формирование пленок происходило на подложках с применением процесса термического осаждения при нагреве порошка природного углерода в

термокамере малых размеров. Использовался порошок ШУ размерностью 0,01-1 мкм и удельной поверхностью более 100 м<sup>2</sup>/г, полученный из шунгитовой породы 1-й разновидности с содержанием углерода ~ 98 % по отработанной технологии, заключающейся в многоступенчатом измельчении и фильтрации. Для нанесения углеродных пленок были выбраны два типа подложек: с проводящими покрытиями (кварцевое стекло с In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кварцевое стекло с ITO (оксид индия-олова), кварцевое стекло с ZnO) и без покрытий (кварцевое стекло, монокристаллический кремний).

Дано подробное обоснование выбранных температур, размеров термокамеры, подложек. Приведены: схема экспериментальной установки, снимки СЭМ и термограмма порошка ШУ, полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Выбор температурного режима обоснован исходя из генезиса шунгитовых пород и анализа ДСК-термограмм для порошков.

Показано, что предложенный способ изготовления тонких пленок, основан на способности ШУ к самоорганизации – способности выстраивания различных типов углерода (пачки, стопки, листы, глобулы) из минимального структурного элемента. По разработанной технологии тонкодисперсный порошок ШУ нагревался в основании термокамеры, откачанной до 10<sup>-6</sup> мм.рт.ст., при температуре до 750 °С. В объеме термокамеры задавался положительный градиент температур в направлении от области нагрева к области осаждения, а самоорганизация основного структурного элемента ШУ в глобулярные структуры происходила уже при осаждении на подложку. Для стабилизации осажденных углеродных структур применялся охлаждающий элемент с температурой 100 °С. Этот способ впервые предложен в работе автора диссертации [А3] и защищён патентом [А17].

В главе 2 также приводится первичная оценка однородности объектов исследования, включающая определение толщины пленок, изучение морфологии поверхности, исследование спектров оптического пропускания.

Представленные в Главе 2 результаты опубликованы в работах [А1-А6, А17].

**Третья глава** содержит описание методик структурных и электрофизических исследований, использовавшихся в работе.

Исследование структурных характеристик пленок проводилось методами ЛСМ, СЭМ и КР.

Исследование проводимости пленок осуществлялось методом наносекундной вольтамперометрии, основанном на регистрации падающего и отраженного от образца сигналов.

Для регистрации диамагнитного отклика использовалась методика, 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 (59 мТл).

Изменение величины  $df/f$  позволяло получать данные о поведении магнитной восприимчивости в температурном диапазоне от 77 до 220 К, при скорости изменения температуры 0,1 К/мин:  $df/f = 2\pi\chi F$ , где  $f$  – частота осциллятора,  $\chi$  – магнитная восприимчивость,  $F$  – фактор формы образца.

Измерения СВЧ-проводимости в области температур выше комнатной проводились в диапазоне частот 0,65-1,2 ГГц с использованием коаксиального  $\lambda/4$ -резонатора на основе симметричной двухпроводной линии внутри круглого экрана с воздушным диэлектриком.

Исследования электромагнитных свойств пленок проводились в двух температурных интервалах: 77-220 К и 290-360 К.

**Четвертая глава** посвящена обсуждению результатов структурных исследований.

При исследовании пленок обнаружено существенное влияние подложки на морфологию получаемых пленок. На подложках, покрытых токопроводящими

контактами ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ИТО,  $\text{ZnO}$ ) можно получить пленки одинаковой толщины 3 мкм, различающиеся рельефом (рисунок 1).

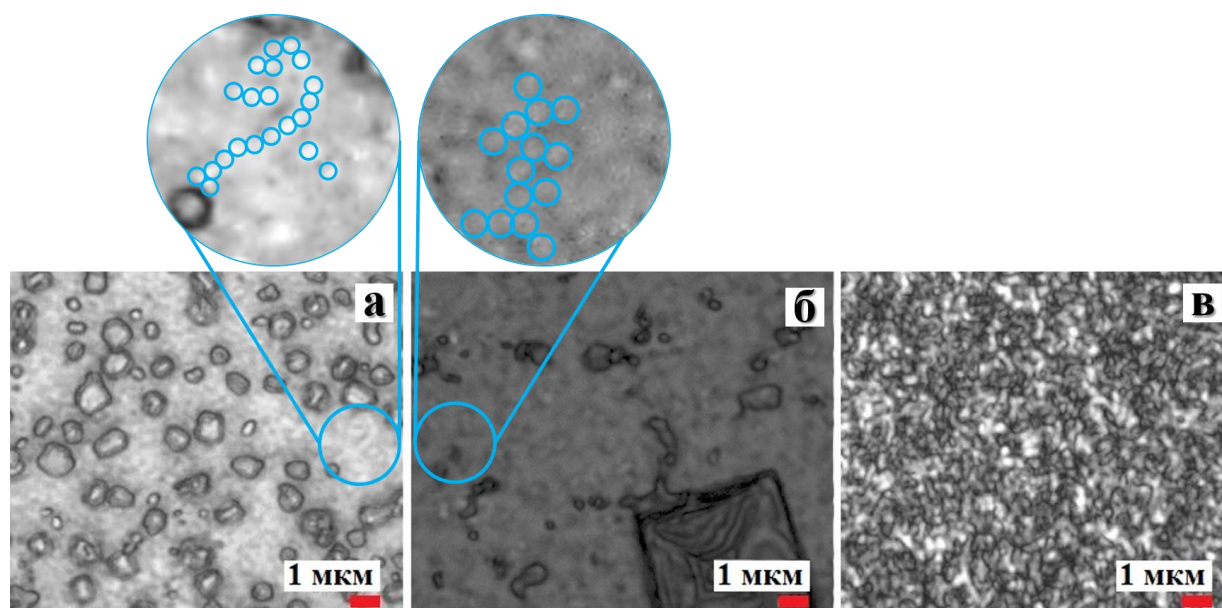


Рисунок 1 – Изображения поверхности пленок на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$  (а), ИТО (б) и  $\text{ZnO}$  (в).

Согласно данным ЛСМ, приведенным на рисунке 1а,б, пленки на  $\text{In}_2\text{O}_3$ - и ИТО-покрытии состоят из частиц, собранных в цепочки и образующих сетку (вставки к рисунку 1). На поверхности рассматриваемых пленок находятся крупные включения размером более 1 мкм, которые были идентифицированы как кристаллы  $\text{NaCl}$ , что было выявлено в результате микрозондового спектрального анализа. Для пленки на  $\text{ZnO}$ -покрытии характерна более гомогенная поверхность (рисунок 1в), отдельные включения размером более 1 мкм отсутствуют.

При более детальном рассмотрении морфологии пленок методом СЭМ были выявлены следующие особенности. Пленка на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии состоит из двух уровней: цепочки из крупных ( $\sim 500$  нм) частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  и сетка из углеродных наночастиц размером 50-100 нм (рисунок 2а). Углеродные наночастицы располагаются как между цепочек  $\text{In}_2\text{O}_3$ , так и на них (вставки к рисунку 2а).

Кристаллы  $\text{NaCl}$  на поверхности пленки на ИТО-покрытием были растворены дистиллированной водой, после чего пленка стала схожа по морфологии с пленкой на  $\text{In}_2\text{O}_3$ , но с более крупными частицами (до 1 мкм) в узлах сетки (рисунок 2в).

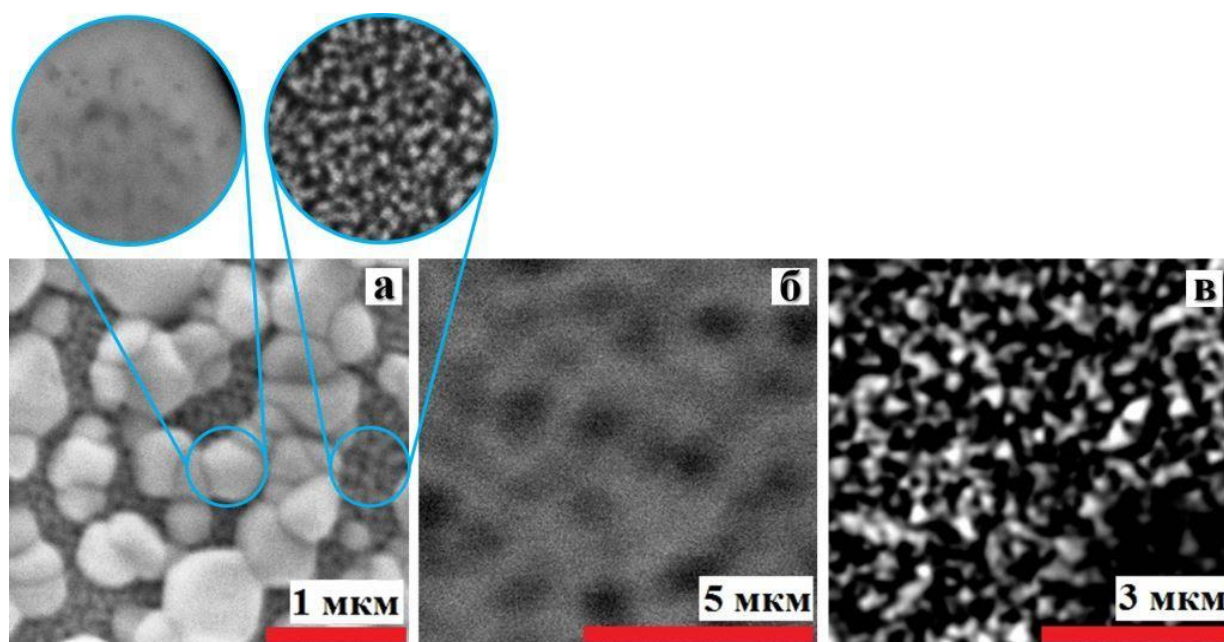


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения углеродных пленок на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$  (а), ITO (б) и ZnO (в).

Пленка на подложке с ZnO-покрытием (рисунок 2в) имеет пирамидально-текстурированную структуру и составлена частицами, размер которых на порядок превышает углеродные частицы пленки на подложке, покрытой  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Это характерно для взаимодействия кристаллов ZnO и углерода при температуре  $\sim 700$  °С.

Из анализа спектров КР и сравнения их с ранее полученными результатами сделан вывод о наличии графеновых фрагментов в исследуемых пленках. Спектры КР полученных пленок на подложках с проводящими контактами сравнивались со спектрами исходного порошка и водной дисперсии ШУ. Спектр водной дисперсии ШУ увеличен в 5 раз по шкале интенсивности, пунктиром обозначено положение G-пика первой гармоники колебаний спектра (рисунок 3). Водная дисперсия ШУ содержит графеновые фрагменты, выделенные из ШУ.

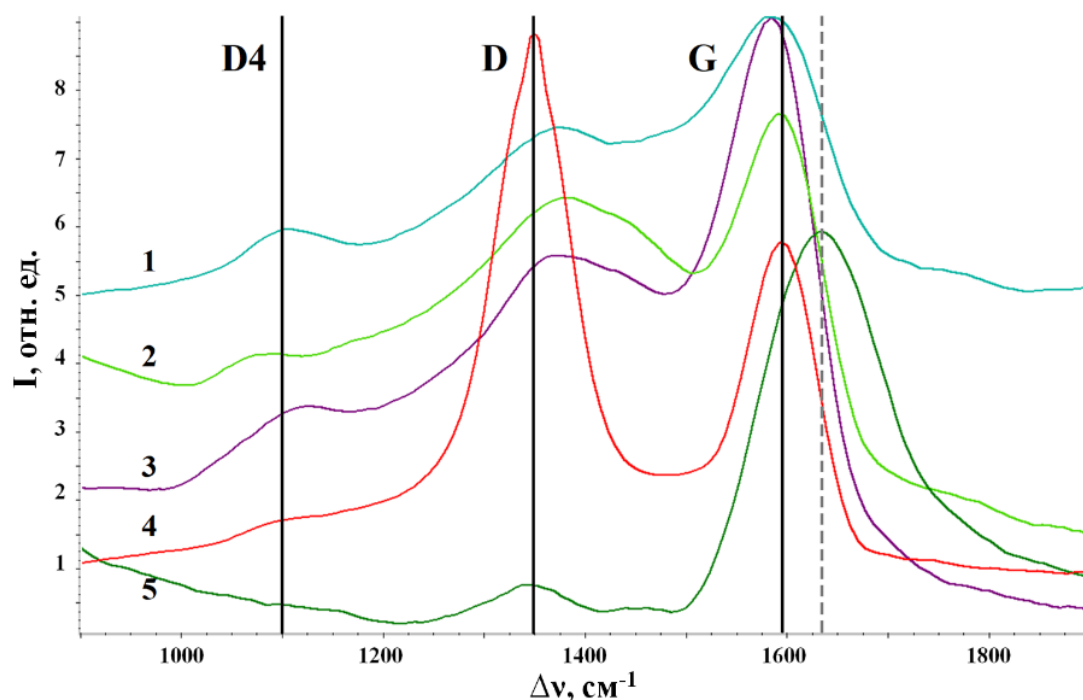


Рисунок 3 – Спектры КР пленок на кварцевом стекле, покрытом:  $\text{In}_2\text{O}_3$  (1), ИТО (2),  $\text{ZnO}$  (3) и спектры исходного порошка ШУ (4), водной дисперсии ШУ (5).

Представленный на рисунке 3 спектр исходного порошка ШУ имеет вид, характерный для некристаллических углеродных материалов, наблюдаются два четко выраженных пика при волновых числах  $1347\text{ см}^{-1}$  (D-линия, алмазоподобная зона) и  $1592\text{ см}^{-1}$  (G-линия, графитоподобная зона). G-линия обусловлена тангенциальными валентными колебаниями атомов углерода в шестиугольниках графеновых плоскостей и появляется в спектрах углеродных материалов с  $sp^2$ -связями. D-линия наблюдается при наличии алмазоподобных  $sp^3$ -связей и отражает аморфное структурное состояние углерода.

Пленки на подложках с проводящими покрытиями  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и ИТО имеют идентичные спектры. Пики, относящиеся к D- и G-линиям, присутствуют в спектрах всех пленок, но различаются по интенсивности G-линии. Положение G-линии в спектрах всех исследуемых пленок совпадает. В спектре дисперсии ШУ G-линия смещается в область более высоких частот ( $1637\text{ см}^{-1}$ ), что обусловлено гидратационным вкладом.

С ростом разупорядоченности структуры матрицы углерода в пленках и с уменьшением размеров кристаллитов пики D- и G-линий сильно уширяются вплоть до слияния близкорасположенных пиков в одну асимметричную линию.

При сравнении спектров пленок со спектром исходного порошка ШУ было отмечено уменьшение отношения интенсивностей D- и G-пигов в несколько раз и сильное уширение пиков ( $F_D$  и  $F_G$  в таблице 1). Соотношение интенсивностей D- и G-линий ( $I_D/I_G$  в таблице 1) традиционно используется для оценки степени упорядоченности углеродных материалов. Также в спектрах исследуемых пленок наблюдалась инверсия (по интенсивности) основных пиков по сравнению с таковыми для исходного порошка ШУ – D-полоса резко уменьшается по интенсивности, наблюдается ее сильное уширение, отношение интенсивностей пиков уменьшилось в несколько раз, из чего можно сделать вывод о малом размере кристаллитов ( $L_a$ ) в пленке и наличии дефектов.

Таблица 1 – Характеристики основных максимумов спектров КР исследуемых образцов пленок, порошка и водной дисперсии ШУ.

Образец	Волновое число, $\text{см}^{-1}$			$I_D$ , отн. ед.	$I_G$ , отн. ед.	$F_D$ , $\text{см}^{-1}$	$F_G$ , $\text{см}^{-1}$	$I_D/I_G$	$L_a$ , нм
	D4	D	G						
Порошок ШУ	—	1347	1592	7,73	4,46	93,43	83,29	1,73	11,04
Дисперсия ШУ	—	1340	1637	0,31	0,75	170,38	162,57	0,41	46,51
Пленка на $\text{In}_2\text{O}_3$	1110	1391	1587	2,61	5,53	246,91	119,06	0,47	40,49
Пленка на ZnO	1119	1373	1586	5,04	6,49	326,27	98,26	0,75	24,11
Пленка на ИТО	1070	1379	1589	6,85	7,50	452,14	477,55	0,95	18,13

В спектрах КР углеродных пленок появляется D4-полоса ( $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ ), отсутствующая в спектре исходного порошка ШУ, которая характеризуется деформацией (искривлением) графеновых плоскостей.

Уширение D- и G-пигов исследуемых пленок, уменьшение интенсивностей пиков в несколько раз и сдвиг D-пика в сторону больших частот указывают на



изменение структуры в полученных пленках, по-видимому, за счет взаимодействия с проводящими подложками.

Из изложенных в Главе 4 результатов были выделены подложки с проводящими покрытиями  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ИТО как наиболее подходящие для осаждения на них пленок природного ШУ, согласно методам ЛСМ, СЭМ и КР.

Представленные в Главе 4 результаты опубликованы в работах [А3-А9, А13-А16, А19].

В **пятой главе** приведены результаты экспериментальных исследований проводимости пленок природного углерода.

Методами наносекундной вольтамперометрии и диамагнитных измерений установлено, что для исследуемых пленок на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии в интервале температур 80-90 К характерно наличие аномалии в температурной зависимости. Это связано, по аналогии с ВТСП-керамиками, с наноструктурой исследуемых пленок – наличием глобулярных агрегатов.

Было изучено поведение ВАХ углеродных пленок на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии при комнатной температуре – для ВАХ исследуемых пленок характерна омическая зависимость, что можно объяснить отсутствием примесей в образце и его геометрической формой.

При азотной температуре наблюдалось возрастание отраженного от образца напряжения  $U_r$ , что проявлялось наличием незначительно падающих участков на ВАХ (кривая 1 рисунка 4а). При дальнейшем увеличении тока эти участки исчезают и переходят в нормальное состояние.

Нелинейный характер ВАХ в этом состоянии при 77 К может свидетельствовать о существовании в пленке каналов с проводимостью, обусловленной контактными эффектами, например, как эффект перколяции в гранулированных пленках.

Для оценки транспортных характеристик образцов пленок на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии проводились исследования температурных зависимостей сопротивления  $R(T)$  в области  $T_c$  (критической температуры) в наносекундном интервале длительности приложенного напряжения (рисунок 5а). Выделенный на

рисунке 5 участок изменения проводимости  $\Delta = 4$  К, соответствует значениям критического тока 1,2 и 1,5 мА падающих участков на рисунке 4.

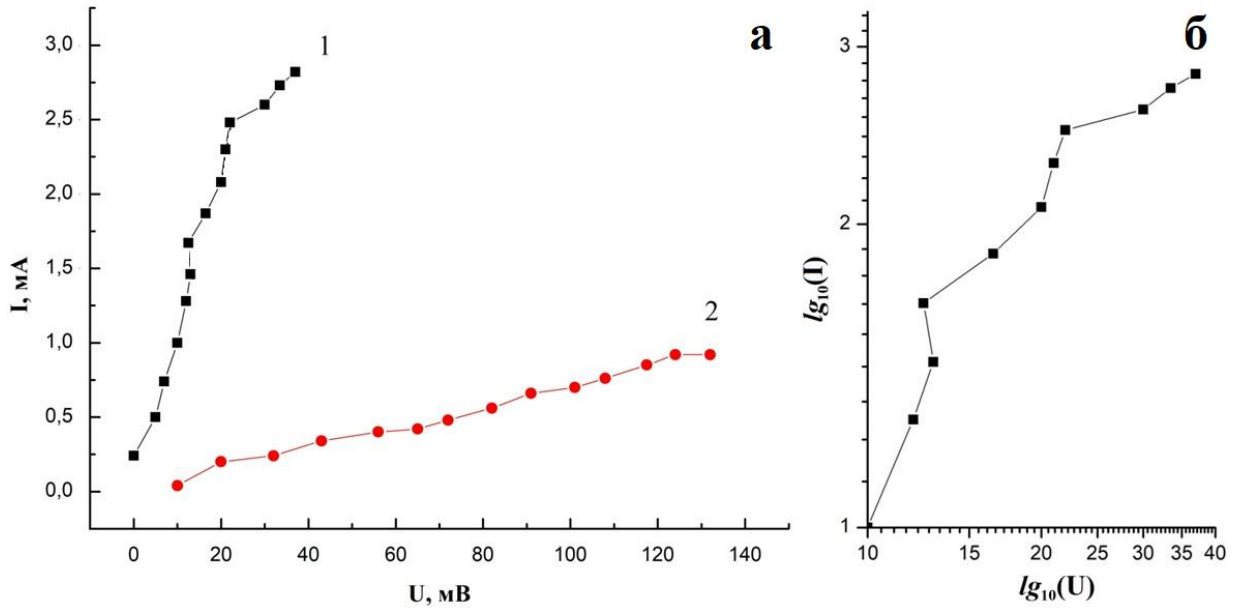


Рисунок 4 – Вольтамперные характеристики пленки на подложке, покрытой  $In_2O_3$ , при 77 К (1) и 86 К (2) в обычном масштабе (а) и увеличенный участок ВАХ при  $T < T_c$  в логарифмическом масштабе (б).

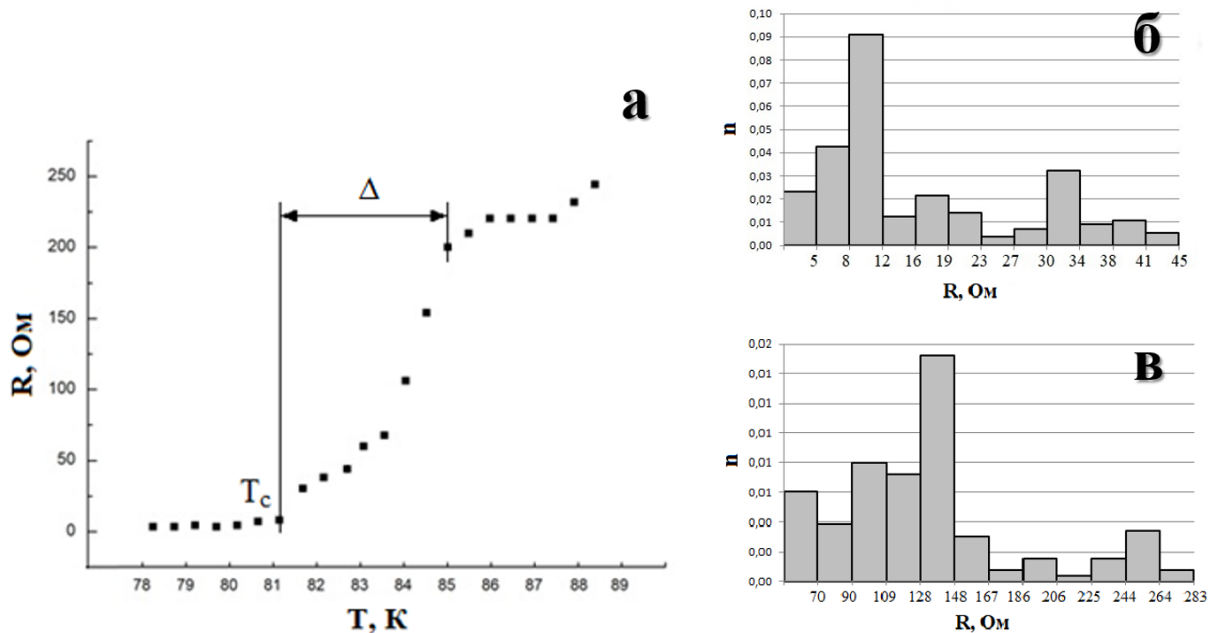


Рисунок 5 – Температурная зависимость (а) и гистограммы распределения для температуры при  $T < T_c$  (б) и при  $T > T_c$  (в) пленки на  $In_2O_3$ -покрытии.

Гистограммы распределения (рисунок 5б,в) были построены для 50 термоциклов охлаждения-нагрев после перехода в низкоомное состояние и до. Для каждого термоцикла бралось 3 значения R: сразу после перехода, в конце и в середине перехода. В результате проверки соответствия экспериментальных распределений нормальному было выявлено, что распределение R при  $T < T_c$  не соответствует нормальному, в то время как распределение R при  $T > T_c$  близко к нормальному, что свидетельствует в пользу предположения об образовании проводящих каналов в пленке при повышении температуры.

Аналогично значению  $T_c = 81$  К, полученному методом наносекундной вольтамперометрии для пленки на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии, было получено значение  $T_c$  при измерении температурной зависимости (рисунок 7) магнитной восприимчивости ( $\chi$ ). Для порошка ВТСП (кривая 2 на рисунке 7) получено значение  $T_c = 82$  К, сопоставимое с известными значениями критических температур керамик аналогичного состава. Помимо одинаковых значений  $T_c$ , можно отметить наличие неоднородных участков в интервале температур 80-100 К и для исследуемой пленки на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии, и для ВТСП.

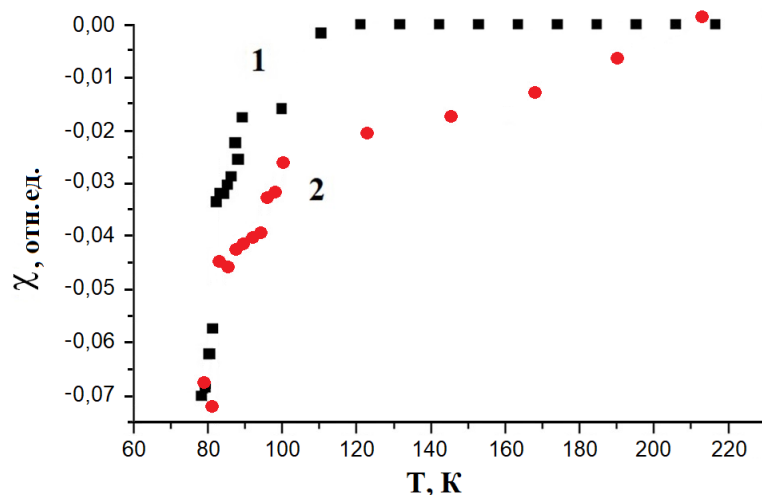


Рисунок 7 – Температурная зависимость  $\chi$  для пленки на подложке, покрытой  $\text{In}_2\text{O}_3$  (1) и порошка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  (2).

Выдвинуто предположение о наличии размерного эффекта в пленках на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии, чем объяснено уменьшение  $T_c$  в сравнении с известными данными для шунгитовых пород.

Для углеродных пленок на подложках с нанесенными  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ITO выявлен эффект десорбции кислорода в интервале температур 290-360 К и интервале частот 0,6-1,2 ГГц. Температурные зависимости мощности сигнала СВЧ-поглощения пленок (рисунок 8) на подложках, покрытых  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ITO, характеризуются двумя отчетливыми максимумами при  $T_1$  и  $T_2$  в интервале 303-326 К, относящимися к выбросам кислорода от разных структурных образований: низкотемпературный пик  $T_1$  (303 и 306 К для пленок на подложках, покрытых  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ITO соответственно) обусловлен десорбцией кислорода, находящегося на кристаллических контактах между глобулярными частицами в пленке, а второй пик  $T_2$  (318 и 326 К для пленок на подложках, покрытых  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ITO соответственно) – с выбросом кислорода, который находится в искаженных графеновых плоскостях глобулярных частиц.

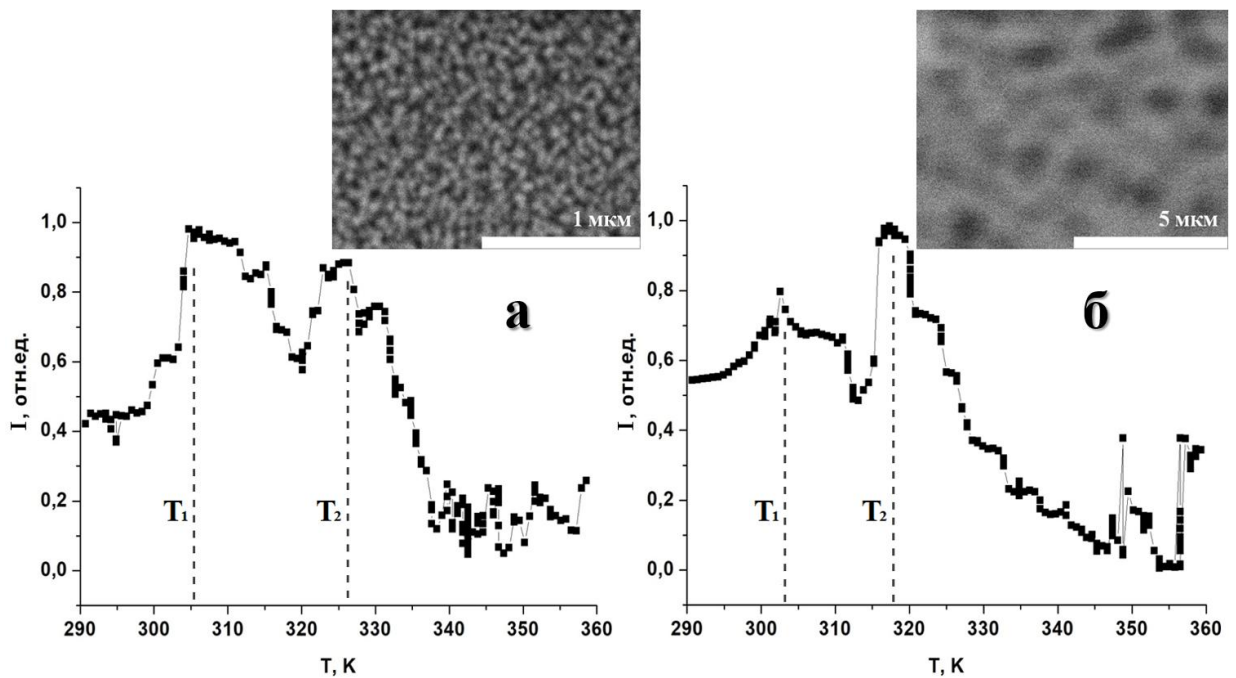


Рисунок 8 – Температурные зависимости СВЧ-поглощения для образцов пленок на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии (а) и на ITO-покрытии (б).

Установлена корреляция между размером наночастиц в пленках (вставки к рисунку 8) на  $\text{In}_2\text{O}_3$ - и ITO-покрытии, образующих пленки и температурой десорбции: чем меньше размер частиц, тем раньше происходит десорбция.

Было экспериментально установлено, что исследуемые пленки на подложках с нанесенными  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ITO, выдержанные на воздухе, увеличивают

поглощение поля пленкой по сравнению с исходным (свежим) образцом пленки, так как происходит сорбция кислорода.

В данных условиях (измерения в воздушной среде при частоте до 1,2 ГГц.) пленки на подложках, покрытых ИТО и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , показали чувствительность к кислороду в воздухе, то есть способность сорбировать и десорбировать кислород, что указывает на возможность их применения в качестве сенсоров.

Результаты, представленные в Главе 5, отличаются от известных данных для ШП высокой стабильностью выявленных электромагнитных свойств. В силу того, что исходный порошок ШУ, из которого по технологии [A17] изготавливались исследуемые в настоящей работе пленки, не обнаружил эффектов, демонстрирующих ВТСП-свойств, следует предположить, что ответственными за проводимость в исследуемых пленках являются наноразмерные глобулярные структуры, состоящие из графеновых фрагментов.

Результаты, изложенные в Главе 5, опубликованы в работах [A10-A12, A14, A15].

В **заключении** диссертации приведены основные результаты работы:

1. Разработана технология процесса выделения и стабилизации графеновых фрагментов из природного углеродного материала в форме тонких пленок на подложках, основанная на термическом осаждении при температуре  $< 750$  °С. Процесс изготовления пленок не требует использования катализаторов, высоких температур, газовой среды и т. д. Впервые в качестве исходного углеродного материала для получения пленок использован тонкодисперсный очищенный порошок ШУ.

2. Выявлены типы подложек, подходящие для осаждения на них пленок природного углерода в технологически простых условиях – подложки с проводящими покрытиями  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ИТО и ZnO.

Из анализа экспериментальных результатов структурных исследований установлено, что подложки с  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытием оптимальны для осаждения на них природного ШУ.

Найдено возможное объяснение того, почему кварцевое стекло и монокристаллический кремний не подходят для осаждения на них ШУ в технологических параметрах разработанного способа.

3. Показано, что при нанесении углеродных пленок на подложки с проводящими контактами наночастицы ШУ образуют наноразмерную сетку. При наличии кристаллов микронных размеров, на их гранях и между ними формируется двумерная сетка с углеродными наночастицами в узлах. В случае кристаллов NaCl, путем их растворения, двумерную углеродную сетку можно выделить. Дано объяснение причины присутствия в разных количествах NaCl на поверхности исследованных пленок ШУ.

4. Методом КР-спектроскопии установлено, что при изготовлении пленок разработанным способом, структура ШУ сохраняется. Незначительные различия спектров пленок, такие как уширение и сдвиг D-пика, свидетельствуют о влиянии подложки на структуру получаемой пленки.

5. Приведены экспериментальные данные, показывающие, что пленки на подложках с  $\text{In}_2\text{O}_3$ -контактом характеризуются аномалией проводимости и сохранением диамагнитного эффекта в интервале температур 80-110 К на протяжении нескольких термоциклов.

6. Результаты, полученные методами наносекундной вольтамперометрии и измерения магнитной восприимчивости, отличаются от известных данных для шунгитовых пород высокой воспроизводимостью выявленных электромагнитных свойств.

7. Выявлен эффект десорбции кислорода в интервале температур 290-360 К и интервале частот 0,6-1,2 ГГц для пленок на подложках с нанесенным  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ИТО, связанный с выбросом кислорода, находящегося между глобулярными частицами в пленке, с выбросом кислорода из искаженных графеновых плоскостей глобулярных частиц. Установлена корреляция между размером наночастиц в пленках на  $\text{In}_2\text{O}_3$ - и ИТО-покрытии, образующих пленки и температурой десорбции.

Исследования, вошедшие в диссертацию, позволили решить важную научно-техническую задачу разработки технологии получения тонких пленок природного углерода, содержащих графеновые фрагменты и обладающих устойчивыми электрофизическими свойствами.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

**A1.** Рожкова, Н.Н. Наноструктуры шунгитового углерода в природе, дисперсиях и гибридных материалах / Н.Н. Рожкова, **А.А. Михайлина**, С.С. Рожков // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН. – 2014. – № 17. – С. 86–93.

**A2.** Rozhkova, N.N. Hybrid structures of shungite nanocarbon / N.N. Rozhkova, S.S. Rozhkov, **A.A. Mikhailina** // Proceedings of the IEEE International Conference Laser Optics. – 2014. – 6886352.

**A3.** Михайлина, А.А. Наноструктурированные мембраны на основе природного углеродного материала / О.И. Коньков, **А.А. Михайлина**, А.В. Приходько, Н.Н. Рожкова // Оптический журнал. – 2016. – Т. 83. – № 5. – С. 24–28.

**A4.** Mikhaylina, A.A. The nanostructured membrane investigation by optical methods / **A.A. Mikhaylina**, A.V. Prikhodko, O.I. Konkov, N.N. Rozhkova // Proceedings of the IEEE International Conference Laser Optics. – 2016. – 7549915.

**A5.** Рожкова, Н.Н. Наноуглерод шунгитов в природе и новых материалах / Н.Н. Рожкова, **А.А. Михайлина**, А.В. Приходько, О.И. Коньков // Материалы II Всероссийской научно-технической конференции. Санкт-Петербург: СПбГИКиТ. – 2016. – С. 93–100.

**A6.** Kovalchuk, A.A. Processing of carbon nanoparticles by sublimation / **A.A. Kovalchuk**, A.V. Prikhodko, N.N. Rozhkova // Smart Nanocomposites. – 2016. – V. 7. – № 2. – P. 259–260.

**A7.** Ковальчук, А.А. Графеноподобный углерод шунгитовых пород Карелии как основа для получения наноструктурированных пленок / **А.А. Ковальчук**, А.В. Приходько, О.И. Коньков, Н.Н. Рожкова // Труды КарНЦ РАН. Серия Геология Докембрия. – 2018. – № 11. – С. 121–127.

**A8.** Ковальчук, А.А. Аномалия проводимости пленок из графеноподобного углерода в области температур 80-120 К / **А.А. Ковальчук**, А.В. Приходько // Научно-технические ведомости СПбПУ. Физико-математические науки. – 2018. – Т. 11. – № 4. – С.15-23.

**A9.** Ковальчук, А.А. Пленки шунгитового углерода / **А.А. Ковальчук** // Научно-практический семинар «Физико-химические методы изучения минеральных агрегатов, минералоидов и синтетических материалов: проблемы и перспективы». Петрозаводск: КарНЦ РАН. – 2018. – С. 28–35.

**A10.** Kovalchuk, A.A. The conductivity and the diamagnetic response of the graphene-like carbon films in the 80-120 K temperature range / **A.A. Kovalchuk**, A.V. Prihodko // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1410. – 012241. P.1–4.

**A11.** Kovalchuk, A.A. Oxygen sensitive graphene-based carbon films / **A.A. Kovalchuk**, N.N. Rozhkova, A.V. Prihodko // Proceedings of the IEEE International Conference Laser Optics. – 2020. – 9285921.

**A12.** Kovalchuk, A.A. Microwave studies of reflective coatings based on natural graphene-like carbon / **A.A. Kovalchuk**, A.V. Prihodko // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1984. – № 1. – P. 012019.

**A13.** Rozhkova, N.N. Thin film coatings from aqueous dispersion of graphene-based nanocarbon and its hybrids with metal nanoparticles / N.N. Rozhkova, **A.A. Kovalchuk**, A.S. Goryunov, A.G. Borisova, A.O. Kucherik, S.S. Rozhkov // Coatings. – 2022. – V. 12. – № 5. – P. 600.

**A14.** Kovalchuk, A.A. Structure and oxygen-sensitive properties of thin films of natural carbon / **A.A. Kovalchuk** // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – V. 2316. – № 1. – P. 012014.



**A15.** Kovalchuk, A.A. Oxygen desorption by graphene-based carbon films obtained through sublimation / **A.A. Kovalchuk**, N.N. Rozhkova, A.V. Prikhodko // Current Nanoscience. – 2022. – V. 18. – № 6. – P. 012019.

**A16.** Rozhkova, N.N. Colloidal stability and oxidation of shungite carbon nanoparticles in aqueous dispersion mediated by fatty acid / N.N. Rozhkova, A.S. Goryunov, A.G. Borisova, **A.A. Kovalchuk**, S.S. Rozhkov // Proceedings of the IEEE International Conference Laser Optics. – 2022. – 21955635.

**A17.** Пат. 2652206 Российская Федерация, МПК C01B 32/00, C01B 32/184, C23C 16/26, C23C 24/08, B82B 3/00, B82Y 40/00. Способ получения углеродной пленки / Рожкова Н.Н., **Ковальчук А.А.**, Коньков О.И., Приходько А.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ФИЦ «Карельский научный центр Российской академии наук». – 2016144257/05; заявл. 10.11.2016; опубл. 25.04.2018.

**A18.** Свидетельство о регистрации «ноу хау» №201901 на изобретение «Способ получения пленки графеноподобного углерода» / **Ковальчук А.А.**, Рожкова Н.Н., Приходько А.В.; правообладатель ФГБУН ФИЦ «Карельский научный центр Российской академии наук»; рег. 30.01.2019.

**A19.** База данных № 2020622105 «Спектры комбинационного рассеяния углерода шунгитов» / **Ковальчук А.А.**, Рожкова Н.Н., Колодей В.А.; правообладатель ФГБУН ФИЦ «Карельский научный центр Российской академии наук»; рег. 29.10. 2020.