

**Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого  
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

**Ковальчук Анна Аркадьевна**

**Исследование механизма проводимости природных графеноподобных  
материалов**

Направление подготовки 03.06.01 (Физика и астрономия)

Направленность 03.06.01\_5 (Физика конденсированного состояния)

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Ковальчук Анна Аркадьевна

Научный руководитель: профессор, доктор  
физико-математических наук, Приходько  
Александр Владимирович

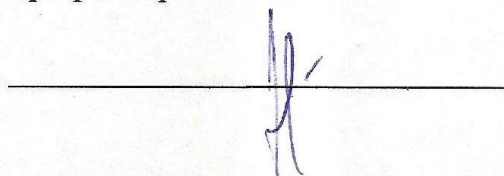
Санкт Петербург – 2018

Научно-квалификационная работа выполнена на кафедре Экспериментальной физики Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

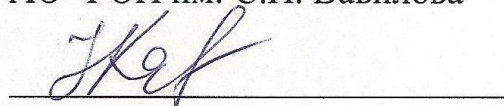
Зав. кафедрой экспериментальной физики – Апушкинский Евгений Геннадиевич,  
доктор физико-математических наук,  
профессор



Научный руководитель: – Приходько Александр Владимирович,  
доктор физико-математических наук,  
профессор



Рецензент: – Каманина Наталия Владимировна,  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник,  
АО "ГОИ им. С.И. Вавилова"



С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

<b>Общая характеристика работы</b>	<b>4</b>
<b>1. Введение</b>	<b>7</b>
<b>2. Объекты и методы исследования</b>	<b>8</b>
<b>3. Структурные исследования</b>	<b>10</b>
<b>4. Исследования проводимости</b>	<b>13</b>
<b>5. Заключение</b>	<b>17</b>
<b>Список литературы</b>	<b>18</b>
<b>Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)</b>	<b>22</b>

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В настоящее время графен является стабильной двумерной формой углерода, наиболее хорошо изученной теоретически. О структуре графена известно, что он состоит из атомов углерода, соединенных  $sp^2$  ковалентными связями в гексагональную решетку, толщина которой составляет один атом, то есть представляет собой двумерный кристалл. Графен сочетает в себе целый ряд уникальных характеристик: исключительную прочность и упругость, оптическую прозрачность, высокие электро- и теплопроводность и пр.

В тоже время двумерная кристаллическая структура графена вносит определённые трудности на пути его практического применения.

Прежде всего, речь идёт о 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.

Графеноподобный природный углерод шунгитовых пород может быть предложен как источник углеродных наночастиц. Графеновый фрагмент – основной структурный элемент шунгитового углерода – размером менее 1 нм может быть выделен через устойчивую водную дисперсию.

В настоящей работе предложен более технологически простой и быстрый метод выделения и стабилизации графеновых элементов в процессе возгонки, получение на их основе тонких углеродных пленок и изучение их структуры и электрофизических свойств.

**Цель работы** – Экспериментальное исследование возможности формирования тонких пленок графеноподобного шунгитового наноуглерода на подложках различного типа методом сублимации. Исследование структурных и электрических особенностей полученных пленок.

Для достижения данной цели были решены следующие **задачи**:

- Разработана технология процесса изготовления образцов тонких пленок из шунгитового наноуглерода на подложках.
- Проведены структурные исследования образцов тонких пленок из шунгитового наноуглерода методами лазерной 3D-микроскопии, сканирующей электронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.
- Проведены исследования проводимости при наносекундном и микроволновом воздействии.

### Научная новизна

В настоящей работе впервые для получения тонких пленок использован специально очищенный порошок шунгитового наноуглерода с размером частиц 0,01 – 1 мкм.

Впервые пленки шунгитового наноуглерода получены методом сублимации в технологически простых условиях: без использования высоких температур, катализаторов и т.д.

Результаты, представленные в работе, отличаются от известных данных для шунгитовых пород высокой стабильностью выявленных свойств.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Разработанная технология получения однородных пленок из природного шунгитового наноуглерода является экономичным и более простым, в сравнении с известными, способом.

Экспериментально установлены типы подложек, наиболее подходящие для формирования на них тонких пленок из шунгитового наноуглерода.

Изучение оптических и электрических свойств пленок показало перспективность их применения для оптических устройств, в полупроводниковых технологиях и электрохимических приложениях.

### **Апробация работы**

Полученные экспериментальные результаты были представлены на российских 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 – 2015». Новороссийск. 2015.
- VIII Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Рязань. 2015.
- Международная молодежная конференция «Физика.СПб 2015». Санкт-Петербург. 2015.
- Форум с международным участием «Неделя науки СПбПУ – 2015» и «Неделя науки СПбПУ – 2017». Санкт-Петербург. 2015, 2017.
- 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 17th International Conference « IEEE Laser Optics 2016 (LO)». St. Petersburg. 2016.
- The 9th International Conference “Material Technologies and Modeling”. Ariel, Israel. 2016.
- Международный семинар-симпозиум «Нанофизика и Наноматериалы – 2016» и «Нанофизика и Наноматериалы – 2017». Санкт-Петербург. 2016, 2017.
- V международная конференция «Наноструктурные материалы – 2016». Минск, Беларусь. 2016.
- The 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials. Gothenburg, Sweden. 2017.

— 24-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Томск. 2018.

Аспирант является победителем молодежной программы «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, с проектом, соответствующим теме диссертации: «Разработка технологии получения новых наноструктурированных материалов на основе природного углерода для микроволновых покрытий» (соглашение № 11094 ГУ/2016).

### **Публикации**

Основные результаты по теме диссертации изложены в 24 печатных и 4 электронных работах: 3 журнальные статьи на русском языке из перечня российских рецензируемых научных журналов, 1 патент на изобретение, 1 журнальная статья на английском языке, входящая в систему Web of Science, Scopus, 23 публикации в сборниках конференций.

### **Представление научного доклада: основные положения**

1). Природный шунгитовый углерод является исходным материалом для получения наноструктур с графеноподобными фрагментами.

2). Способ получения углеродных наноструктур нового типа в технологически простых условиях.

3). Осаждение шунгитового углерода на подложки с нанесенными токопроводящими покрытиями ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO, ZnO) позволяет получить структуры нового типа – тонкие пленки, представленные однородными углеродными сетками, в узлах которых находятся глобулярные наноразмерные частицы в виде искаженных графеновых плоскостей.

4). Устойчивый эффект высокотемпературной сверхпроводимости в наноструктурах нового типа на основе природного графеноподобного углерода.

5). Аномалия проводимости в наноструктурах нового типа в микроволновом диапазоне при высоких температурах, связанная с десорбцией кислорода.

## 1. Введение

Графен – одна из наиболее интересных аллотропных форм углерода. Впервые он был получен и описан в 2004 году [1]. Графен можно назвать базовым элементом углеродных наноструктур. Так, например, наиболее распространенную форму углерода – графит – можно рассматривать как стопку из плоскостей графена, относительно слабо связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. Хорошо известные углеродные наноструктуры – нанотрубки [2, 3] и фуллерены [4, 5] – можно рассматривать как свернутый различными способами в трубку лист графена или, соответственно, как сферы из листов графена.

Изучение структуры и свойств графена вызвало необычайный исследовательский интерес, связанный с разработкой наноматериалов на основе аллотропных форм углерода.

Углеродные наноматериалы различного происхождения (природные и синтезированные) находят широкое применение в качестве высокоскоростных и радиочастотных логических элементов, фотокатализаторов, химических сенсоров, солнечных батарей, прочных электропроводящих материалов, прозрачных электродов для жидкокристаллических дисплеев и др. Но одним из важных факторов исследования наноуглеродных материалов является не только предполагаемые направления их применения, но и затраты на технологические методы их получения, методы их анализа и последующее производство.

Шунгитовые породы являются уникальным полезным ископаемым в силу сочетания в них специфического графеноподобного [6] шунгитового углерода (ШУ) и различных минералов. Природный углерод, входящий в состав шунгитовых пород, является их основной активной компонентой [7].

В настоящее время наблюдается очередной всплеск как научного, так и практического интереса к ШУ в составе шунгитовых пород Онежской структуры, сложенной вулканогенно-осадочными образованиями, датированными [8] возрастом 2,5–1,7 млрд. лет.

Долгое время шунгитовые породы, в основном, применяли в качестве красок, смазок и в качестве отделочного камня при строительстве. Неоднократно предпринимались попытки использовать этот углеродсодержащий материал в качестве топлива, но результаты оказались непредставительными [9]. Хотя, благодаря исследованиям именно в этих направлениях, были выявлены многие интересные особенности пород в области геологии, минералогии, генезиса и физико-химических свойств.

На данный момент определены новые направления использования шунгитовых пород в различных областях: атомная энергетика, производство композитных материалов для авиастроения и электроники, радиоэкранирующие материалы, медицина и т.д. [10].

Не смотря на всю широту возможностей использования шунгитовых пород, остается проблема непостоянства их минерального и химического состава. Этот факт отразился на изучении электрических свойств пород. На данный момент известно много работ [11 – 37], посвященных изучению электрических свойств пород, но часто эти работы имеют несистематический характер ввиду плохой воспроизводимости результатов.

Тем не менее, шунгитовые породы были отмечены [19], как хорошие проводники в силу существенной роли своих основных структурных единиц в процессе переноса заряда. Были выявлены аномалии проводимости [17, 18, 20] при температурах до 200 К.

Решением проблемы непостоянства состава и свойств может выступать переход исследования и применения шунгитовых пород на микро- и наноразмерный уровень ШУ [23].

В ходе проведения настоящего исследования были получены однородные по составу и стабильные по свойствам объекты из ШУ – тонкие углеродные пленки.

Тонкие углеродные пленки представляют собой материал, обладающий уникальными физико-химическими свойствами. Возможность варьировать свойства пленок в процессе их получения открывает большие возможности для использования пленок в различных электрических и оптических устройствах. Углеродные пленки можно рассматривать в качестве перспективного материала для микроэлектроники, точной механики и оптики [24-27].

Главные факторы, которые учитываются при изготовлении углеродных пленок – метод нанесения, исходный материал и технологические режимы нанесения.

Для получения углеродных пленок используются различные методы. Одним из наиболее часто используемых способов является магнетронное распыление графита в атмосфере аргона или аргоноводородной плазмы на постоянном токе [28, 29]. Способ, основанный на распылении графита ионным пучком с последующим воздействием электронным или ионным пучком при низких температурах и давлениях, позволяет получить углеродные пленки различных структурных модификаций [29]. В [30] описан метод получения углеродных пленок, основанный на процессе испарения углерода через расплавленную ванну с использованием W и Mo в качестве термокатода дугового разряда. По технологии лазерной абляции [31] в вакуумной камере [32, 33] осаждались многослойные пленки из аморфного углерода с различной плотностью.

Все перечисленные методы получения углеродных пленок требуют создания специальных условий с применением дорогостоящего оборудования [34].

Поэтому актуален поиск углеродного материала, способного к возгонке в более технологически простых условиях и к образованию пленки на основе углеродных наночастиц. В этой связи интересен ШУ, многоуровневые наночастицы которого обладают способностью к перестройке и самоорганизации в различных по полярности средах [35].

## **2. Объекты и методы исследования**

В качестве объектов исследования выступают тонкие пленки на основе природного графеноподобного углерода, полученные с применением модифицированного процесса сублимации исходного порошка углерода в термокамере малых размеров [36].

В качестве исходного углеродного порошка использовался порошок шунгитового углерода, изготовленный по технологии, описанной в [37], из шунгита I разновидности месторождения Шуныга (Карелия, Россия) [38].



Шунгитовый углерод характеризуется многоуровневой структурной организацией, образовавшейся в результате последовательной агрегации наноллистов восстановленного оксида графена размером  $\sim 1$  нм (первый уровень). Второму и третьему уровню структурной организации соответствуют турбостратные стопки  $\sim 1,5$  нм толщиной и  $\sim 2,5$  нм шириной и глобулы, составленные из стопок, со средним линейным размером  $\sim 6$  нм. Агрегаты глобул размером десятки нанометров формируют завершающий уровень структуры [39, 40].

Согласно [37] размер частиц готового порошка составлял 0,01-1 мкм. Полученный порошок помещали в термокамеру, расположенную на нагревателе. В верхней части термокамеры располагалась подложка, предназначенная для осаждения на ней углеродной пленки. Вся конструкция размещалась в вакуумной камере, откачанной до давления  $10^{-6}$  мм рт. ст. Нагрев камеры происходил до достижения температуры  $750^\circ\text{C}$ .

Для получения пленок использовались подложки: кварцевое стекло, кремний, и кварцевые стекла с нанесенным проводящими покрытиями:  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ИТО (оксид индия-олова), и  $\text{ZnO}$ .

Первичная оценка однородности пленок и измерение толщины проводились путем исследования образцов на цветном лазерном 3D-микроскопе VK-9700K (Keyence).

Изучение структурных особенностей полученных углеродных пленок осуществлялось в Аналитическом центре ИГ КарНЦ РАН методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах SU1510 (Hitachi) и VEGA 11 LSH (Tescan) с микрозондовыми приставками и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на дисперсионном рамановском спектрометре Nicolet Almega XP (Thermo Scientific) при длине волны излучения 532 нм.

Метод наносекундной вольтамперометрии [41] основан на регистрации падающего  $U_i$  и отраженного от образца  $U_r$  импульса напряжения.

Напряжение на образце, ток и сопротивление рассчитываются следующим

образом:  $U = U_i + U_r$ ,  $I = (U_i - U_r) / Z$   $R = Z \frac{U_i + U_r}{U_i - U_r}$ , где  $Z=50$  Ом – волновое сопротивление коаксиальной линии.

Для реализации описанного выше метода регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследуемые образцы углеродных пленок были модифицированы:

1. Для получения контактов с пленкой и уменьшения потерь, использовали зеркально отполированные стеклоглеродные блоки в качестве электродов. Пленка с подложки переносилась методом термометрического переноса на стеклоглеродный блок размером  $3 \times 3 \times 3$  мм и прижималась вторым блоком стеклоглерода.

2. Вся конструкция помещалась во фторопластовую трубку диаметром 3 мм и фиксировалась латунными проводниками.

3. К латунным проводникам припаивались медные проводники, для удобства помещения исследуемого образца в измерительную установку.

Описанная конструкция позволяет проводить многократные измерения при низких температурах (термоциклирование): первый цикл – увеличение температуры

до 220 К и возврат в исходное состояние (78 К), второй и последующие циклы – аналогично.

Для регистрации диамагнитного отклика использовалась оригинальная методика [42], 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 мТ. Относительное изменение частоты  $df/f$  линейно зависит от массы кварца. Это обстоятельство позволяет использовать кварц в качестве индикатора касания зонда. Изменение разницы частот дает данные о магнитной восприимчивости. Оценка изменения магнитной восприимчивости производилась с помощью модифицированного частотного магнитометра [42] в температурном диапазоне от 78 до 220 К, при скорости изменения температуры 0,1 К/мин.

Диаграмма нормального распределения рассчитывалась известным методом, описанным в [43].

Измерения микроволновой проводимости проводились с использованием коаксиального  $\lambda/4$ -резонатора на основе симметричной двухпроводной линии внутри круглого экрана с воздушным диэлектриком. Диапазон частот, в которых производились измерения, составлял от 0,65 до 1,2 ГГц. Для повышения чувствительности метода образец помещался в максимум электрического поля в центре открытого прямоугольного резонатора, изготовленного из меди и термоизолированного снаружи пенопластом. Прямоугольный резонатор позволял осуществлять нагревание образца в воздушной среде. Измерения проводились при непрерывном нагревании образца в интервале температур 290 – 360 К со средней скоростью изменения температуры 10 К/мин. При проведении последовательных измерений исследуемые образцы углеродных пленок охлаждали в течении 5 – 10 минут до комнатной температуры. Коаксиальный резонатор, при помощи которого регистрировалась прошедшая через образец мощность сигнала  $P$ , играл роль зонда и мог перемещаться по плоскости образца. Расстояние зонда-резонатора от поверхности образца составляло  $< 0,1$  мм.

### 3. Структурные исследования

В ходе проведения структурных исследований было выявлено, что гладкая поверхность кварцевого стекла и кремния не подходят для осаждения на них пленки из шунгитового нанougлерода, т.к. не происходит привязки углеродных наночастиц к поверхности подложки. На подложках, покрытых токопроводящими тонкими покрытиями ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ИТО,  $\text{ZnO}$ ), были получены однородные пленки диаметром 8 мм и толщиной  $\sim 3$  мкм.

При анализе снимков, полученных на лазерном 3D-микроскопе, показано, что углеродная пленка на кварцевом стекле, покрытом пленкой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , состоит из частиц разной формы, как отдельно стоящих, так и собранных в цепочки (рисунок 1а). Размер частиц  $< 1$  мкм. Эти частицы связываются между собой более мелкими, образующими сетку.

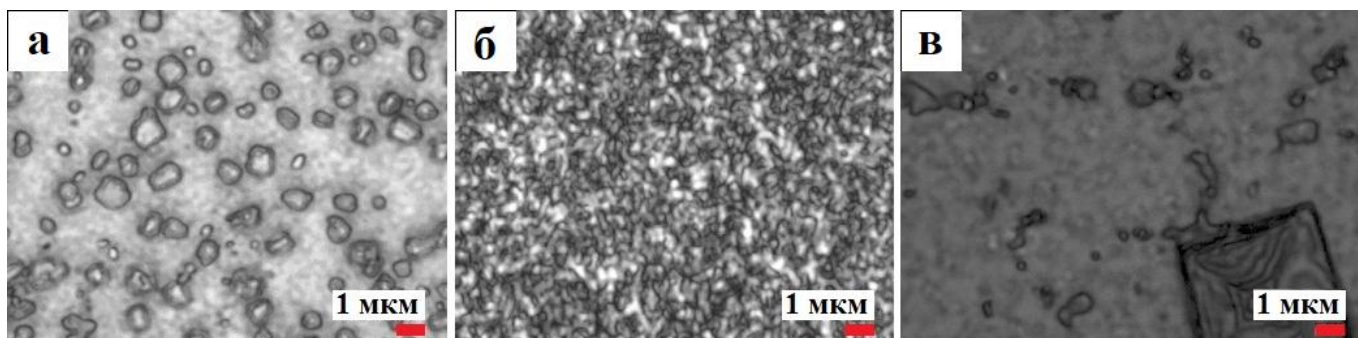


Рисунок 1. Изображения поверхности углеродных пленок: а – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; б – структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ ; в – на кварцевом стекле, покрытом ИТО, полученные на 3D-микроскопе.

Углеродная пленка (рисунок 1б) на структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ , имеет более однородную поверхность по сравнению с пленкой на  $\text{In}_2\text{O}_3$  покрытия. Отдельные частицы размером  $< 1$  мкм отсутствуют.

Углеродная пленка на кварцевом стекле, покрытом ИТО, сформирована связанными между собой частицами, схожими с мелкими частицами в пленке на подложке с  $\text{In}_2\text{O}_3$ . На поверхности пленки видны отдельные кристаллы  $\text{NaCl}$ .

При обработке пленки на подложке с ИТО дистиллированной водой, большая часть  $\text{NaCl}$  растворилась, отдельные группы кристаллов перекристаллизовались в более крупные частицы, размером  $> 5$  мкм (рисунок 1в).

При рассмотрении методом СЭМ углеродной пленки на кварцевом стекле, покрытом пленкой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , были обнаружены две сетки из углеродных наночастиц размером 50-100 нм (рисунок 2а). Двумерная сетка из углеродных наночастиц располагается на поверхности крупных частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  (вставка на рисунок 2а). Трехмерная сетка располагается по всей площади углеродной пленки и связывает между собой крупные частицы (0,5 – 1 мкм)  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

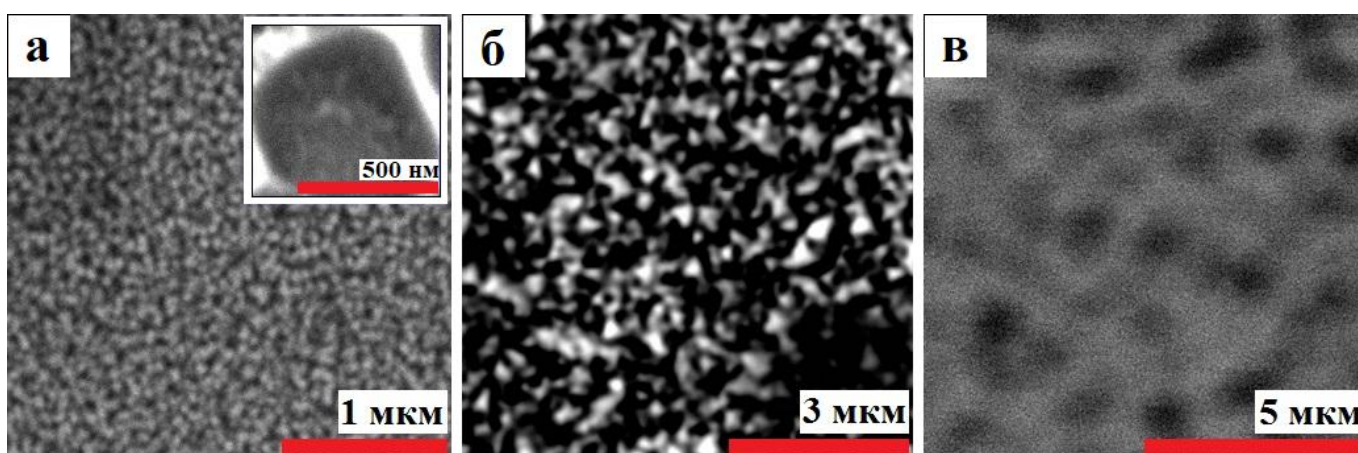


Рисунок 2. Электронно-микроскопические изображения углеродных пленок: а – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; б – структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ ; в – на кварцевом стекле, покрытом ИТО, полученные на СЭМ.

Пленка на подложке с  $\text{ZnO}$  (рисунок 2б) составлена частицами более угловатой формы. Их размер на порядок превышает частицы пленки на подложке, покрытой  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Пленка на подложке с ИТО (рисунок 2в) после обработки дистиллированной водой по морфологии напоминает сетку из углеродных наночастиц, наблюдаемую в пленке на подложке, покрытой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , но с более крупными частицами в узлах сетки. Эту пленку удалось выделить после растворения кристаллов  $\text{NaCl}$ .

Из анализа спектров КР и сравнения их с ранее полученными результатами сделан вывод [44] о графеноподобии углеродных наночастиц, образующих исследуемые пленки.

На рисунке 3 представлены спектры КР полученных углеродных пленок в сравнении со спектром исходного порошка ШУ.

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) и  $1592\text{ см}^{-1}$  (G-линия). G-линия обусловлена тангенциальными валентными колебаниями атомов углерода в шестиугольниках графеновых плоскостей и появляется в спектрах углеродных материалов с  $sp^2$ -связями [45]. D-линия наблюдается при наличии алмазоподобных  $sp^3$ -связей и отражает аморфное структурное состояние углерода [46].

Углеродные пленки на подложках с проводящими покрытиями  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и ИТО имеют схожие 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. 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.

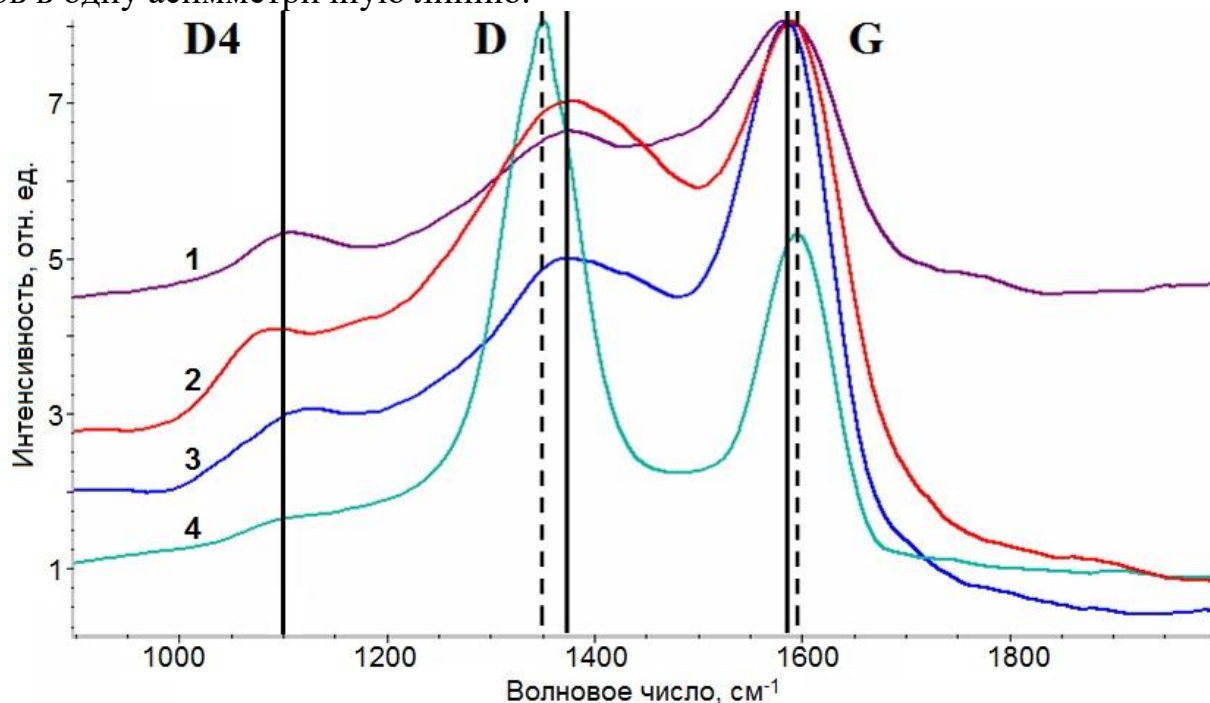


Рисунок 3. Спектры комбинационного рассеяния углеродных пленок: 1 – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 – структурированном кварцевом стекле, покрытом ИТО; 3 – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ ; 4 – исходного порошка ШУ.

При сравнении спектров углеродных пленок со спектром исходного порошка шунгитового углерода можно отметить уменьшение отношения интенсивностей D-

и G-пиков в несколько раз и сильное уширение пиков (FD и FG в табл. 1). Соотношение интенсивностей D- и G-линий (табл. 1) традиционно используется для оценки степени упорядоченности углеродных материалов [45, 46]. Также в спектрах исследуемых углеродных пленок наблюдается инверсия основных пиков по сравнению с таковыми для исходного порошка шунгитового углерода – 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 в пленке и наличии дефектов.

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

Таблица 1. Характеристики основных пиков спектров комбинационного рассеяния исследуемых образцов.

Образец	Волновое число, $\text{см}^{-1}$			ID, отн. ед.	IG, отн. ед.	FD, $\text{см}^{-1}$	FG, $\text{см}^{-1}$	ID/IG
	D4	D	G					
Порошок шунгитового углерода	-	1347	1592	7,73	4,46	93,43	83,29	1,73
Пленка на подложке, покрытой $\text{In}_2\text{O}_3$	1110	1391	1587	2,61	5,53	246,91	119,06	0,47
Пленка на подложке, покрытой $\text{ZnO}$	1119	1373	1586	5,04	6,49	326,27	98,26	0,75
Пленка на подложке, покрытой ИТО	1070	1379	1589	6,85	7,50	452,14	477,55	0,95

Уширение D- и G-пиков исследуемых углеродных 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.

#### 4. Исследования проводимости

Результаты исследования проводимости в данной работе приведены только для углеродной пленки на подложке с нанесенным  $\text{In}_2\text{O}_3$ , как для наиболее стабильной с точки зрения свойств.

На рисунке 4 приведены ВАХ углеродной пленки при температурах 78 К и 220К. Обращает внимание наличие падающих участков ВАХ при 78К (вставка в логарифмическом масштабе к рисунку 4), что является одним из признаков аномального поведения проводимости, связанного с проявлением сверхпроводящих свойств.

Нелинейный характер ВАХ в этом состоянии при 78 К может свидетельствовать о существовании в углеродной пленке каналов с проводимостью, вызванной,

например, контактными эффектами, не связанными с проявлением сверхпроводимости.

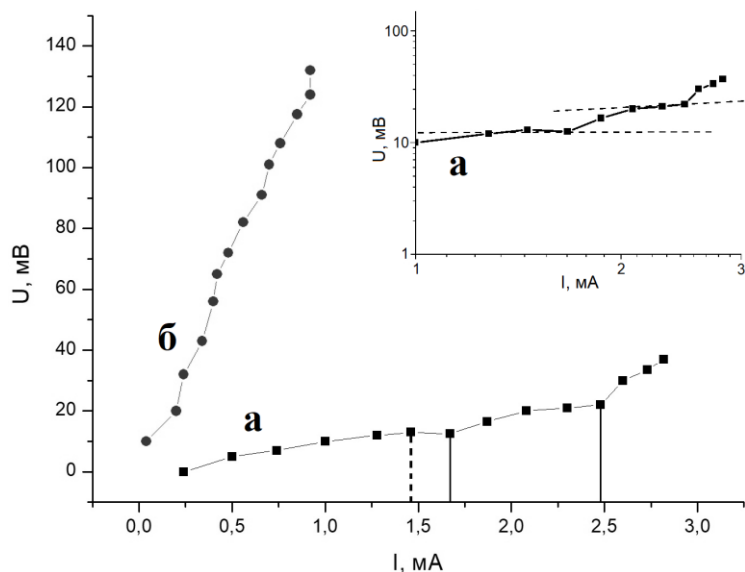


Рисунок 4. Вольт-амперные характеристики углеродной пленки при 78К (а) и 220К (б)

Вертикальный участок частично компенсируется нормальным протеканием тока в неоднородной структуре. При дальнейшем увеличении этот участок исчезает и переходит в нормальное состояние (участок после 2,5 мА на рисунке 4).

После достижения критической температуры  $T_c=81$  К образец переходит в нормальное состояние, которое характеризуется омическим поведением (кривая 2 на рисунке 4). Сопротивление образца увеличилось на ~100-140 Ом (рисунок 5).

ВАХ аналогичного вида наблюдались ранее [47] для неспеченной порошкообразной ВТСП-керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  со средним размером зерна 10 мкм и для системы  $Cu_nC_{60}$  [48].

На рисунке 5 представлен типичный график зависимости электрического сопротивления образца от температуры в интервале от 78 до 89 К. На рисунке выделен участок изменения проводимости (ширины перехода)  $\Delta=3$  К.

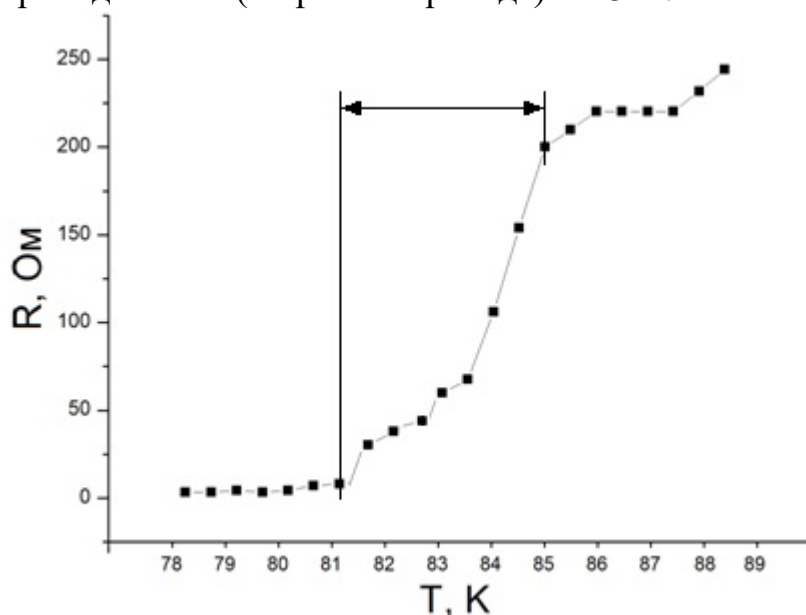


Рисунок 5. Зависимость сопротивления углеродной пленки от температуры.



Вид зависимости на рисунке 5 аналогичен гранулярному ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , приведенным в работе [49]. Однако, в случае ВТСП,  $T_c$  составляет 92-93 К,  $\Delta = 1$  К.

Отметим, что подобное изменение сопротивления наблюдалось в работе [50] у высокоориентированного пиролитического графита, интеркалированного моно-слоями  $Cu-O$ , но эффект был неустойчив и исчезал после нескольких термоциклов.

На рисунке 6 представлена диаграмма распределения плотности вероятности  $\rho$  для температуры перехода  $T_c$  для 50 термоциклов охлаждения в интервале температур от 78 до 220 К, при среднем значении  $T_c = 81$  К.

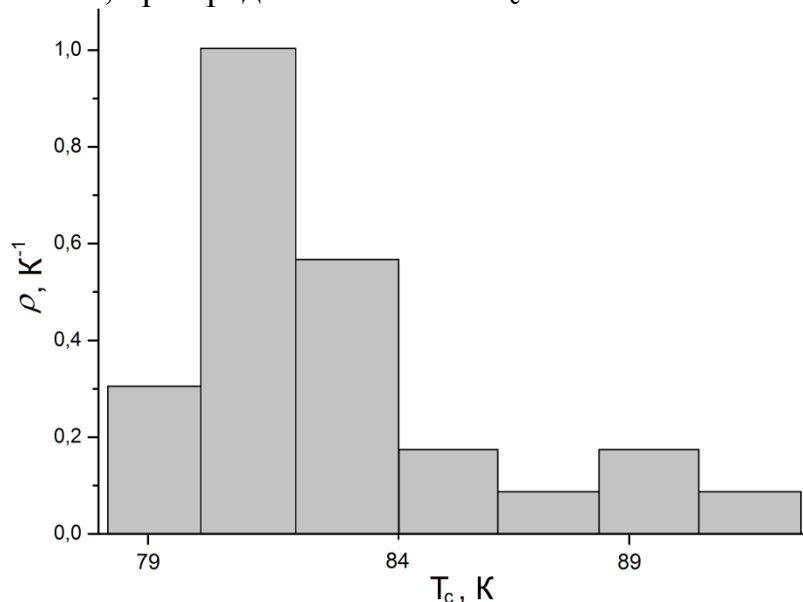


Рисунок 6. Диаграмма нормального распределения  $T_c$  углеродной пленки.

На рисунке 7 представлены зависимости  $df/f$  от температуры для углеродной пленки и порошка ВТСП.

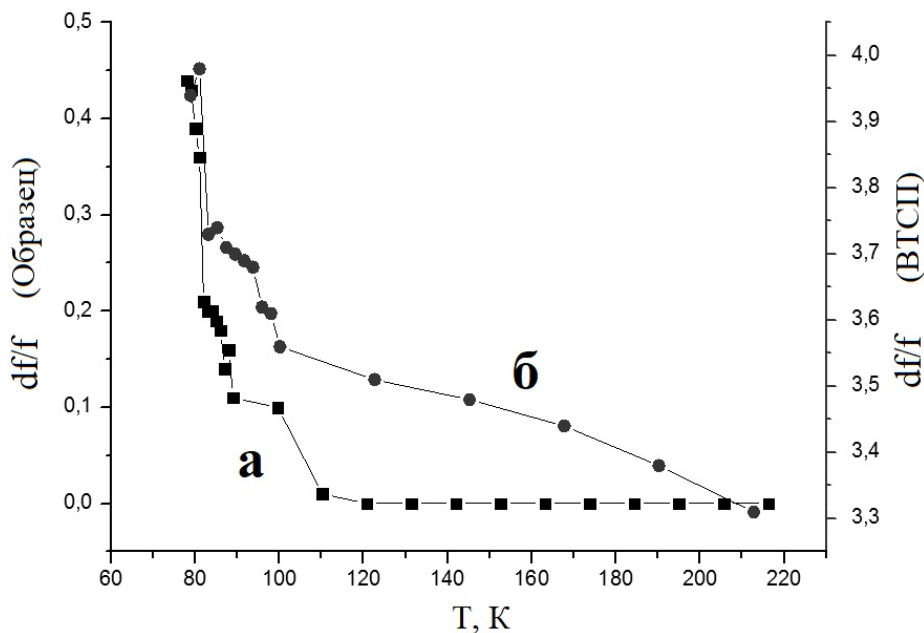


Рисунок 7. Зависимость  $df/f$  двух резонаторов от температуры для образца (а) и порошка ВТСП (б).

Для порошка ВТСП было получено значение  $T_c=81$  К, не отличающееся от известных значений критических температур керамик аналогичного состава [51] и совпадает со значением для углеродной пленки.

Полученное значение  $T_c=81$  К близко к приведенному для шунгитовых пород м. Чеболакша в работе [52].

Аналогичный результат был ранее обнаружен для тонкой  $C_{60}/C_{70}$  мембраны, легированной медью [53]. Однако для мембраны на основе фуллеренов характерным было наличие диамагнитной «ямы» (существование диамагнитных свойств в определенном температурном интервале). Разрушение диамагнитного состояния происходило в сильно неоднородных областях образца.

Кроме того, при проведении повторных циклов охлаждения и нагревания фуллереновых мембран, диамагнитный эффект не сохранялся [53].

Представленные результаты подтверждают существование диамагнетизма в углеродной пленке, сохраняющегося на протяжении 50 термоциклов.

Для исследования микроволновой проводимости в области температур выше комнатной были сняты температурные зависимости мощности сигнала  $P$ , снимаемого с зонда, когда базовая плоскость образца расположена параллельно электрическому полю. Температурные зависимости углеродных пленок на стеклах с нанесенными  $In_2O_3$  и ИТО характеризуются двумя отчетливыми максимумами в интервале 315 – 335 К. На температурных зависимостях углеродных пленок на кварцевом стекле, кремнии, кварцевом стекле, покрытом  $ZnO$ , порошка шунгитового углерода и объемного образца шунгита 1 эффектов, связанных с кислородом, не было обнаружено.

Результаты исследования газочувствительных свойств приведены для образцов углеродных пленок на подложках с нанесенными  $In_2O_3$  и ИТО.

Для порошков фуллерена известно [54], что кривая десорбции молекулярного кислорода имеет два максимума: при 370 и 430 К. Первый максимум обусловлен десорбцией кислорода, связанного на дефектах кристаллической решетки, второй – кислорода, интеркалированного в объем фуллеренового кристалла. Предположительно, в случае исследуемых образцов углеродных пленок на подложках с  $In_2O_3$  и ИТО, пики на температурных зависимостях относятся к выбросам кислорода от разных структурных образований. Низкотемпературный пик (315 и 325 К) связан с выбросом кислорода из кристаллов  $NaCl$ , а второй пик (330 и 335 К) – с выбросом кислорода, который находится в искаженных графеновых плоскостях.

В твердых фуллеренах кислород связывается у гексагональных поверхностей. Подобные гексагоны являются основными элементами, образующими плоские поверхности графитов, графена и шунгитового углерода. Различие размеров гранул углеродных материалов отражается в отличии формы температурных зависимостей проводимостей и на величине изменения проводимости при одинаковой физике процессов переноса зарядов.

Было экспериментально установлено, что исследуемые углеродные пленки на стеклах с нанесенными  $In_2O_3$  и ИТО, 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.) углеродные пленки на подложках, покрытых ИТО и  $\text{In}_2\text{O}_3$  показали чувствительность к присутствию кислорода в воздухе, то есть способность реагировать на десорбцию кислорода, что указывает на возможность их применения в качестве сенсоров.

## 5. Заключение

Разработана технология процесса изготовления тонких пленок из шунгитового наноуглерода на подложках, не требующая использования катализаторов, высоких температур, газовой среды и т.д. В качестве исходного углеродного материала для получения пленок использован специально подготовленный нанопорошок шунгитового углерода.

Полученные углеродные пленки на подложках с нанесенными токопроводящими оксидами ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ИТО,  $\text{ZnO}$ ) имеют однородную поверхность, их толщина составляет ~3 мкм.

При нанесении углеродных пленок на подложки с проводящими контактами ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ИТО,  $\text{ZnO}$ ) наночастицы шунгитового углерода в пленке связываются, образуя наноразмерную сетку. При наличии кристаллов микронных размеров, на их гранях появляется двумерная сетка с углеродными наночастицами в узлах. В случае кристаллов  $\text{NaCl}$ , путем их растворения, двумерную углеродную сетку можно выделить.

Тонкие углеродные пленки представлены графеноподобным наноуглеродом, что подтверждено спектрами КР. Уширение и сдвиг D-пика в спектрах КР пленок, отличающиеся для различных подложек, могут свидетельствовать о влиянии подложки на структуру получаемой пленки.

Углеродные пленки на подложках с нанесенным  $\text{In}_2\text{O}_3$  характеризуются аномалией проводимости и сохранением диамагнитного эффекта в интервале температур 78 – 110 К на протяжении всех термоциклов.

Для углеродных пленок на подложках с нанесенным  $\text{In}_2\text{O}_3$  и ИТО обнаружен эффект десорбции кислорода в интервале температур 290 – 360 К и интервале частот 0.6 – 1.2 ГГц.

## Список литературы

1. Novoselov, K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – Issue 5696. – P. 666–669.
2. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, Avouris, Ph. (eds.). *Carbon nanotubes: Syntesis, Structure, Properties and Applications*. Berlin, Springer, 2001. – XV. – 448 p. – ISBN: 978-3-540-41086-7.
3. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.
4. Pierson, H.O. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes* / H.O. Pierson. – Noyes Publications, 1993. – 417 p.
5. Curl, R.F. Dawn of the fullerenes: experiment and conjecture / R.F. Curl // *Reviews of modern Physics*. – 1997. – Vol. 69. – P. 691–702.
6. Rozhkova, N.N. Natural graphene-based shungite nanocarbon / N.N. Rozhkova , S.P. Rozhkov, A.S. Goryunov // *Carbon Nanomaterials Sourcebook*. – CRC Press. 2016. – Vol. 1. – P. 151–174.
7. Ковалевский, В.В. Структурное состояние шунгитового углерода / В.В. Ковалевский // *Журнал неорганической химии*. – 1994. – Т. 39. – №1. – С. 31–35.
8. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерогения) / Отв. ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 431 с.
9. Филиппов, М.М. Шунгитовые породы Карелии: черная Олонецкая земля, аспидный сланец, антрацит, шунгит / М.М. Филиппов. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2004. – 488 с.
10. Тюльнин, Д.В. Качество шунгитового сырья и приоритетные сферы его практического использования / Д.В. Тюльнин, С.С. Резниченко, В.А. Тюльнин // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. – 2010. – № 11. – 112–124.
11. Калинин, Ю.К. Свойства и перспективы использования шунгитов Карелии / Ю.К. Калинин, Е.Ф. Дюккиев // *Горючие сланцы*. – 1984. – Т. 1. – № 3. – С. 277–284.
12. Шунгиты – новое углеродистое сырьё / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина и Е.Ф. Дюккиева. – Петрозаводск: Карелия, 1984. – 182 с.
13. Рожкова, Н.Н. Роль единичного электрического контакта в электропроводности материалов на основе шунгитовых пород: научное издание / Н.Н. Рожкова, Ю.К. Калинин // *Пробл. изуч. докембр. образ. геофиз. методами* / КарНЦ АН СССР. – Петрозаводск, 1990. – С. 99-105.
14. Калинин Ю.К. Шунгитовые породы: структура, свойства и области практического использования / Ю.К. Калинин // *Записки ВМО*. – 1990. – Ч. 119. – Вып. 5. – с. 1–8.
15. Соловов, В.К. Моделирование электрических свойств пористых сред / В.К. Соловов, А.А. Зверев, А.Г. Туполев // *Актуал. пробл. геол., петрол. и геохимии Балт. щита* / КарНЦ СССР. – Петрозаводск, 1990. – С. 152 – 161.
16. Solovov, V. K. Electromagnetic spectral analysis of conducting composites / V.K. Solovov, A.G. Tupolev, A.Z. Zaidenberg, A.A. Zverev, Yu.K. Kalinin // *MICC-90*

Moscow Int. Composites Conf. / Eds. I. N. Fridlyander, V. I. Kostikov. London, Elsevier, 1990. – P. 1343–1347.

17. Мастеров, В.Ф. Микроволновое поглощение в шунгитах, содержащих фуллерены / В.Ф. Мастеров, Ф.А. Чудновский, С.В. Козырев, А.З. Зайденберг, Н.Н. Рожкова, Н.Г. Подосенова, Г.Б. Стефанович // Сверхпроводимость. – 1993. – Т. 6. – № 9. – С. 1848–1851.

18. Парфеньева, Л.С. Электропроводность шунгитового углерода / Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.З. Зайденберг, Н.Н. Рожкова, Г.Б. Стефанович // Физика твердого тела. – 1994. – Т. 36. – №1. – С. 1150–1154.

19. Березкин, В.И. Эффект Холла в природном стеклоуглероде шунгитов / В.И. Березкин, П.П. Константинов, С.В. Холодкевич // Физика твердого тела. – 1997. – Т.39. – №10. – С.1783–1786.

20. Kovalevski, V.V. Diamagnetism of natural fullerene-like carbon / V.V. Kovalevski, A.V. Prikhodko, P.R. Buseck // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – Issue 2. – P. 401–405.

21. Голубев, Е.А. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) / Е.А. Голубев // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. – №5. – С. 995–1002.

22. Kovalevski, V.V. Electrophysical properties of shungites at low temperatures I.A. Moshnikov, V.V. Kovalevski // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2016. – Vol. 7. – Issue 1. – P. 214–219.

23. Sadovnichii, R.V. The use of shungite processing products in nanotechnology: Geological and Mineralogical Justification / R.V. Sadovnichii, S.S. Rozhkov, N.N. Rozhkova // Smart Nanocomposites. – 2016. – Vol. 7. – N 2. – P. 111–119.

24. Siegal, M.P. Inhomogeneous structure in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon thin films / M.P. Siegal, J.C. Barbour, P.N. Provencio, D.R. Tallant, T.A. Friedmann // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 73. – № 6. – P. 759–761.

25. Коншина, Е.А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах / Е.А. Коншина. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2010. – 91 с.

26. Новиков, Л.С. Перспективы применения наноматериалов в космической технике / Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина. – М: Университетская книга, 2008. – 188 с.

27. Щербаков, А.А. Морфология и оптические свойства тонких пленок однослойных углеродных нанотрубок, нанесенных методом воздушно-капельного распыления / А.А. Щербаков, Я.В. Лесничий // Труды МФТИ. – 2012. – Т. 4. – № 3. – С. 109–113.

28. Иванов-Омский В.И./ Иванов-Омский В.И., Толмачев А.В., Ястребов С.Г. Оптические свойства пленок аморфного углерода, выращенного при магнетронном распылении графита// ФТП, 2001, Т.35, Вып.2, С.227-232.

29. Hyun S. Myung, Yong S. Park, B. Hong, Jeon G. Han, Young H. Kim, Jeong Y. Lee, Leonid R. Shaginyan. Effect of the target power density on the synthesis and physical properties of sputtered nc-C films, Thin Solid Films. V. 494, N 1-2 (2006) 123-127.

30. А. с. 1710596 СССР, МПК С 23 С 14/32. Способ получения пленок на основе углерода [Текст] / Б. Е. Патон, Б. А. Мовчан, Ю. Б. Чуйков, В. В. Стеценко (СССР). – № 4206153/21; заявл. 06.03.87; опубл. 07.02.92, Бюл. № 5. – 3 с.: ил.

31. Eklund P.C., Pradhan B.K., Kim U.J., Xiong Q. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes using ultrafast pulses from a free electron laser, *Nano Letters*. V. 2 (2002) 561 – 566.
32. Семенов А.П., Белянин А.Ф., Семенова И.А., Пашенко П.В., Варнаков Ю.А. Тонкие пленки углерода. II. Структура и свойства. // *Журнал технической физики*. 2004. Т.74. Вып.5. С.101-104.
33. Schultrich B., Scheibe H.-J., Mai H. Nanostructured Carbon Films, *Advanced Engineering Materials*. Vol. 2 (2000) 419-423.
34. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико–химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
35. Rozhkova N. N., Mikhaylina A. A., Rozhkov S. S., Sadovnich R. V. Graphenes, stacks and globules in multiple nanoparticles of shungite carbon and new materials // *The Ninth International Conference “Material Technologies and Modeling”*, Ariel University, Ariel, Israel July 25 – 29 2016. – P. 2-34 – 2-40.
36. Пат. 2652206 Российская Федерация, МПК С 01 В 32/00, С 01 В 32/184, С 23 С 16/26, С 23 С 24/08, В 82 В 3/00, В 82 У 40/00. Способ получения углеродной пленки [Текст] / Рожкова Н. Н., Ковальчук А. А., Коньков О. И., Приходько А. В. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук». – № 2016144257 ; заявл. 10.11.2016 ; опубл. 25.04.2018, Бюл. №12. – 4 с. : ил.
37. Пат. 2448899 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/00, С 09 С 1/44. Способ переработки шунгита [Текст] / Рожкова Н. Н., Рожков С. С. ; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук. – № 2010133024/05 ; заявл. 05.08.2010 ; опубл. 27.04.2012, Бюл. №12. – 3 с. : ил.
38. Рожкова, Н.Н. Нанокластеры шунгитов / Н.Н. Рожкова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 100 с.
39. Razbirin, B.S. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite / B.S. Razbirin, N.N. Rozhkova, E.F. Sheka, D.K. Nelson, A.N. Starukhin // *JETP*. – 2014. – Vol. 145. – № 5. – P. 838–850.
40. Sheka, E.F. Shungite as loosely packed fractal nets of graphene-based quantum dots / E.F. Sheka, N.N. Rozhkova // *International Journal of Smart and Nano Materials*. – 2014. – Vol. 5. – Issue 1. – P. 1–16.
41. Jantsch, W. A method for subnanosecond pulse measurements of I-V characteristics / W. Jantsch, H. Heinrich // *Rev. Sci. Instr.* – 1970. – Vol. 41, №2. – P. 228–230.
42. Богословский, С.А. Измерение магнитной восприимчивости магнитодиэлектриков с помощью криогенного генератора на полевом транзисторе / С.А. Богословский, В.И. Соколов // *Приборы и техника эксперимента*. – 1982. – №2. – С. 200–202.
43. Рамачандран, Б. Теория характеристических функций / Б. Рамачандран. – М.: Наука, 1975. 224 с.
44. 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.

45. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* V 362 (2004) 2477.
46. Nemanich R.J., Solin S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. (Condensed Matter)*, V. 20, Issue 2 (1979) 392-401.
47. V.F. Masterov, A.V. Prichodko, G.G. Selmistraitis, A.N. Chursinov, Investigation of Josephson effect in weakly-coupled high-temperature superconductors using MW scanner, *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 14(3) (1993) 629–631.
48. V.F. Masterov, A.V. Prikhodko, O.I. Konkov, E.I. Terukov, B.P. Popov, S.G. Yastrebov, High-temperature superconductivity in the carbon-copper system, *Technical Physics Letters*, 20(15) (1994) 614–615.
49. V.V. Derevyanko, T.V. Sukhareva, V.A. Finkel, Yu.N. Shakhov, Effect of temperature and magnetic field on the evolution of the vortex structure of a granular YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> high-temperature superconductor, *Physics of the Solid State*, 56(4) (2014) 649–658.
50. V.F. Masterov, A.V. Prikhodko, O.I. Konkov, A.A. Shaklan, Electrical properties of Cu-O monolayers intercalated into crystalline graphite, *Physics of the Solid State* 39(1) (1997) 84–86.
51. A.V. Voronenko, V.E. Ushatkin, N.D. Ursulyak, A.S. Tager, Otriczatel'noe differencial'noe soprotivlenie i osobennosti vol't-amperny'x karakteristik kontakta sverxprovodyashhix keramik [Negative differential resistance and features of the current-voltage characteristics of the contact of superconducting ceramics], *Superconductivity: Physics, Chemistry, Technology*. 2(5) (1989) 91–93.
52. V.V. Kovalevski, A.V. Prikhodko, P.R. Buseck, Diamagnetism of natural fullerene-like carbon, *Carbon*. 43(2) (2005) 401–405.
53. 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.
54. Galdicas, A. Gas sensing properties of CuxO-based thin films / A. Galdicas, A. Mironas, A. Setkus, L. Dapkus, V. Kazlauskiene, J. Miskinis, A.V. Prikhodko, V.I. Ivanov-Omskii // *Lithuanian Journal of Physics*. 1995. V. 95. N 4. P. 314–320.

## Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации)

### Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. Садовничий Р. В., Михайлина А. А., Рожкова Н. Н., Инина И. С. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максовской залежи // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. Серия Геология докембрия, 2016, №2, – С. 73-87.
2. Коньков О. И., Михайлина А. А., Приходько А. В., Рожкова Н. Н. Наноструктурированные мембраны на основе природного углеродного материала / Оптический журнал. №5. Т. 83. 2016. – С. 24 – 28.
3. Konkov O. I., Mikhaylina A. A., Prikhodko A. V., Rozhkova N. N. "Nanostructured membranes based on a natural carbon material," J. Opt. Technol.2016, 83, 286-289.

### Публикации в других изданиях

1. Пат. 2652206 Российская Федерация, МПК С 01 В 32/00, С 01 В 32/184, С 23 С 16/26, С 23 С 24/08, В 82 В 3/00, В 82 Y 40/00. Способ получения углеродной пленки [Текст] / Рожкова Н. Н., Ковальчук А. А., Коньков О. И., Приходько А. В. ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук». – № 2016144257 ; заявл. 10.11.2016 ; опубл. 25.04.2018, Бюл. №12. – 4 с. : ил.
2. Н. Н. Рожкова, А. А. Михайлина, С. С. Рожков. Наноструктуры шунгитового углерода в природе, дисперсиях и гибридных материалах // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск. 2014. № 17. С. 86 – 93.
3. А. А. Михайлина. Исследование возможности получения наноструктур шунгитового углерода различных типов / XXV молодежная конференция, посвященная памяти К.О. Кратца «Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии» 13-15 октября 2014, ИГГД РАН Санкт-Петербург. С.173-176.
4. А. А. Михайлина, Н. Н. Рожкова. Влияние природы растворителя на размер и форму агрегатов наночастиц шунгитового// 9-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» 5 ноября 2014 г. Троицк 8-9 ноября 2014.- С.298-301.
5. Н. Н. Рожкова, С. С. Рожков, А. А. Михайлина, Р. В. Садовничий. Гибридные структуры на основе шунгитового наноуглерода для покрытий и композиционных материалов / «XXII Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям» ИХС РАН, С-Петербург 17-19 ноября 2014. С.14-15.
6. N. N. Rozhkova, S. S. Rozhkov, A. A. Mikhailina, E. F. Sheka. Clusterization of shungite nonplanar graphenes in water and its hybrids/Abstracts 6-th Forum on New Materials, CIMTEC, Motecatini Terme, Italy. June 15-19, 2014.FK-2:L12.
7. Н. Н. Рожкова, А. А. Михайлина, С. С. Рожков. Наночастицы шунгитового углерода в дисперсиях и гибридных структурах./ Тезисы докладов Минералогического семинара с международным участием «Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения — 2014)», 19–22 мая 2014, г. Сыктывкар. С. 183.
8. Н. Н. Рожкова, Р. В. Садовничий, А. А. Михайлина, И. С. Инина. Структурная однородность кварца шунгитовых пород / Петрография магматических

и метаморфических горных пород. XII Всероссийское Петрографическое совещание с участием зарубежных ученых. 15-20 сентября 2015г., Петрозаводск. - С. 484-486.

**9.** Н. Н. Рожкова, А. А. Михайлина, С. С. Рожков. Наноструктуры шунгитового углерода в природе и дисперсиях / Первая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл». Программа и сборник тезисов докладов 8–12 сентября 2015 г.. - С. 161.

**10.** О. И. Коньков, А. А. Михайлина, А. В. Приходько, Н. Н. Рожкова. Оптические структурные исследования мембраны с графеновой сеткой / XXIII Международная Конференция «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте – 2015». 7–11 сентября 2015 г., Государственный морской университет имени адмирала Ф.Ф. Ушакова, г. Новороссийск. – С. 112-113.

**11.** А. А. Михайлина. Оптические исследования углеродной наноструктурированной пленки / VIII Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». 14-18 сентября 2015 г., Рязанский государственный радиотехнический университет, г. Рязань. – С. 214-217.

**12.** А. А. Михайлина. Структурные исследования углеродной пленки с графеновыми включениями // Международная молодежная конференция «Физика.СПб 2015». 26-29 октября 2015 г., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия. – С. 111-113.

**13.** А. А. Михайлина. Исследование структуры углеродной пленки с нановключениями / Сборник материалов Форума с международным участием «Неделя науки СПбПУ – 2015». 30 ноября-5 декабря 2015 г., Санкт-Петербургский политехнический университет, г. Санкт-Петербург. – С. 281-282.

**14.** А. А. Михайлина. Природная углеродная пленка с графеновыми нановключениями / Сборник лучших докладов конференции с международным участием «Неделя науки СПбПУ – 2015». 30 ноября-5 декабря 2015 г., Санкт-Петербургский политехнический университет, г. Санкт-Петербург. – С. 166-168.

**15.** N. N. Rozhkova, A. A. Mikhaylina, S. S. Rozhkov, R. V. Sadovnichii. Graphenes, stacks and globules in multiple nanoparticles of shungite carbon and new materials / Proceedings of the 9-th International Conference “Material Technologies and Modeling” - MMT-2016. Ed. M. Zinigrad. Ariel. 2016-07-25. P. 2-34 - 2-40.

**16.** Н. Н. Рожкова, С. С. Рожков, А. А. Ковальчук, Р. В. Садовничий. Наноразмерные углерод и кварц шунгитовых пород / Наноструктурные материалы -2016: Беларусь-Россия-Украина нано-2016. Материалы V международной конференции, Ред. совет. (пред. П.А. Витязь) 22-25 ноября 2016 г, Минск: Беларуская навука. – С. 392-395.

**17.** Н. Н. Рожкова, А. А. Михайлина, С. С. Рожков, Р. В. Садовничий. Шунгитовые породы карелии вчера, сегодня, завтра. В сборнике: Роль науки в решении проблем региона и страны: фундаментальные и прикладные исследования. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием посвященной 70-летию КарНЦ РАН. 2016. С. 169.

**18.** A. A. Mikhaylina; A. V. Prikhodko; O. I. Konkov; N. N. Rozhkova The nanostructured membrane investigation by optical methods/ IEEE Laser Optics (LO), 2016 International Conference 27 June – 1 July 2016. R9-15 – R9-15.

**19.** А. А. Михайлина, А. В. Приходько, О. И. Коньков. Окна с графеновой сеткой, как инновационный наноматериал на основе природного углерода для элементов фотоники. / II Всероссийская научно-техническая конференция «Инновационные материалы и технологии в дизайне». 24, 25 марта 2016 г. Санкт-Петербург, Тезисы докладов. С. 36-37.

**20.** А. А. Михайлина, А. В. Приходько, О. И. Коньков. Новые технологические приемы с природным углеродом, или как получить графен. В кн.: 10-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», Москва, г. Троицк, 6 – 9 июня 2016. – С. 280-281.

**21.** Н. Н. Рожкова, А. А. Михайлина, А. В. Приходько, О. И. Коньков. Наночуглерод шунгитов в природе и новых материалах. / Материалы II Всероссийской научно-технической конференции. 24, 25 марта 2016 г. Санкт-Петербург: СПбГИКиТ. 2016. – С. 93-100.

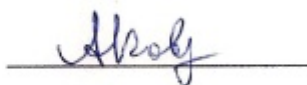
**22.** A. A. Kovalchuk, A. V. Prikhodko, N. N. Rozhkova, O. I. Konkov. Investigation of carbon nanoparticles processing by sublimation / Abstract book of 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials. 3 - 7 September 2017. Gothenburg, Sweden. P. 19.

**23.** А.А. Ковальчук, А.В. Приходько. Наноструктурированные пленки на основе природного углеродного материала / Сборник материалов Форума с международным участием «Неделя науки СПбПУ – 2017». 13 – 18 ноября 2017 г., Санкт-Петербургский политехнический университет, г. Санкт-Петербург. С. 316-318.

**24.** Садовничий Р.В., Рожкова Н.Н., Ковальчук А.А. Структурный изоморфизм кварца и углерода как фактор изменчивости качества шунгитового сырья // Материалы Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО», СПб, 2017. страницы

**25.** Ковальчук А.А., Приходько А.В. Проявление диамагнетизма в новых углеродных наноматериалах // 24-я Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВКНСФ-24). 31 марта – 7 апреля 2018 г., Томск. С. 81-82.

Аспирант



Ковальчук Анна Аркадьевна