

УДК 538.958: 553.9

## ГРАФЕНОПОДОБНЫЙ УГЛЕРОД ШУНГИТОВЫХ ПОРОД КАРЕЛИИ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК

А. А. Ковальчук<sup>1</sup>, А. В. Приходько<sup>2</sup>, О. И. Коньков<sup>3</sup>, Н. Н. Рожкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

Природный наноклерод шунгитов может быть использован для получения тонких проводящих пленок, востребованных в оптических устройствах, в полупроводниковых технологиях и электрохимических приложениях, в износостойких покрытиях жестких дисков. В работе описываются свойства тонких пленок, полученных из природного шунгитового наноклерода методом сублимации в вакууме на стеклянные подложки с нанесенными токопроводящими тонкими покрытиями ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO, ZnO). Толщина и однородность полученных углеродных пленок оценивались при помощи лазерного 3D-микроскопа. Микроструктуру и морфологию пленок контролировали с помощью сканирующей электронной микроскопии и метода комбинационного рассеяния света. Выявлена зависимость структуры пленки от состава проводящего покрытия, нанесенного на подложку. На кварцевом стекле, покрытом пленкой  $\text{In}_2\text{O}_3$ , были обнаружены наночастицы углерода, образующие двумерные пленки на зернах  $\text{In}_2\text{O}_3$  и трехмерные ячеистые сетки в пространстве между зернами. Наночастицы и ячейки сетки имеют близкое распределение по размерам 50–100 нм. Более однородную поверхность и плотность покрытия образует углеродная пленка на структурированном кварцевом стекле с ZnO. На подложке с ITO методом микрозондового анализа обнаружены микрокристаллы NaCl, покрытые наноклеродной пленкой. Двумерная углеродная пленка была выделена при растворении кристаллов NaCl. Сравнение спектров КР углеродных пленок, осажденных на подложках с проводящими контактами, со спектром исходного шунгитового порошка позволило подтвердить графеноподобие шунгитового углерода, ранее описанное в дисперсиях наночастиц.

К л ю ч е в ы е с л о в а: наноклерод; углеродные пленки; сублимация; спектроскопия комбинационного рассеяния; сканирующая электронная микроскопия.

**A. A. Kovalchuk, A. V. Prihodko, O. I. Konkov, N. N. Rozhkova.  
GRAPHENE-LIKE CARBON OF SHUNGITE ROCKS OF KARELIA FOR THE  
PRODUCTION OF NANOSTRUCTURED FILMS**

Natural nanocarbon from shungite can be used to produce thin conductive films needed in optical devices, in semiconductor technologies and electrochemical applications, in wear-resistant coatings of hard disks. This paper describes the properties of thin films obtained from natural shungite nanocarbon by sublimation in the vacuum on glass substrates coated with conductive thin coatings ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO, ZnO). The thickness and homogeneity of the resulting carbon films were evaluated using a laser 3D microscope.

The microstructure and morphology of the films were monitored by scanning electron microscopy and the Raman scattering method. The dependence of the structure of the film on the composition of the conductive coatings placed on the substrate was revealed. On quartz glass with  $\text{In}_2\text{O}_3$  film coating, carbon nanoparticles formed two-dimensional films on  $\text{In}_2\text{O}_3$  grains and three-dimensional mesh networks in the inter-grain space. The carbon film on structured quartz glass with ZnO formed a more uniform surface and coating density. NaCl microcrystals coated with a nanocarbon film were detected on a substrate with ITO by microprobe analysis. A two-dimensional film was isolated by dissolving NaCl crystals. Comparison of the Raman spectra of the carbon films deposited on the substrates with the conductive contacts with the spectrum of the original shungite powder confirmed the graphene-like structure of shungite carbon, previously described for nanoparticle dispersions.

**Key words:** nanocarbon; carbon films; sublimation; Raman spectroscopy; scanning electron microscopy.

## Введение

Шунгитовые породы Карелии являются уникальным полезным ископаемым в силу сочетания в них специфического графеноподобного шунгитового углерода (ШУ) и различных минералов. Природный углерод, входящий в состав шунгитовых пород, является их основной активной компонентой [Rozhkova et al., 2016 и ссылки в этой работе]. В настоящее время наблюдается очередной всплеск как научного, так и практического интереса к ШУ в составе шунгитовых пород Онежской структуры, сложенной вулканогенно-осадочными образованиями, датируемыми возрастом 2,5–1,7 млрд лет.

Долгое время шунгитовые породы (шунгиты) в основном применяли в составе красок, смазок и в качестве отделочного камня при строительстве. Неоднократно предпринимались попытки использовать шунгит в качестве топлива, но результаты оказались непредставительными [Филиппов, 2004]. Однако благодаря исследованиям шунгитов 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, радиозакранирующие материалы, медицина и т. д.

Несмотря на всю широту возможностей использования шунгитовых пород, остается проблема непостоянства их минерального и химического состава. Решением данной проблемы может стать переход исследования и применения на микро- и наноуровень ШУ [Sadovnichii et al., 2016].

Тонкие углеродные пленки представляют собой материал, обладающий уникальными

физико-химическими свойствами. Возможность варьировать свойства пленок в процессе их получения открывает большие перспективы для их использования в различных электрических и оптических устройствах в качестве материалов для микроэлектроники, точной механики и оптики. Главные факторы, которые учитываются при изготовлении углеродных пленок, – метод нанесения, исходный материал и технологические режимы нанесения. Для получения углеродных пленок используются различные методы, требующие создания специальных технологически сложных условий с применением дорогостоящего оборудования, дополнительных материалов в качестве катализаторов, подложек, газа и т. д.

Одним из наиболее часто используемых способов является магнетронное распыление графита в атмосфере аргона или аргоно-водородной плазмы на постоянном токе. 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. В работе [Рожкова и др., 2018 и ссылки в ней] описан метод получения углеродных пленок, основанный на процессе испарения углерода через расплавленную ванну с использованием W и Mo в качестве термокатада дугового разряда. По технологии лазерной абляции в вакуумной камере осаждались многослойные пленки из аморфного углерода с различной плотностью.

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

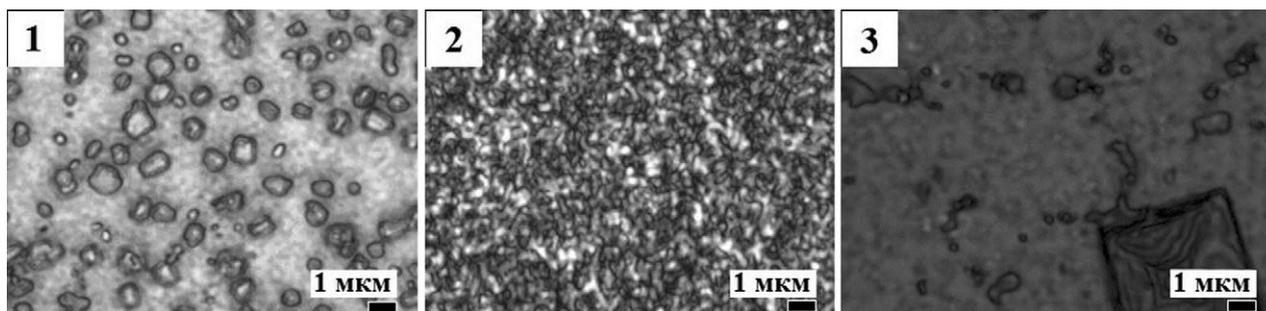


Рис. 1. Изображения поверхности углеродных пленок, полученные на 3D-микроскопе: 1 – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 – на структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ ; 3 – на кварцевом стекле, покрытом ITO

Fig. 1. Images of the surface of carbon films obtained with a 3D microscope: 1 – on quartz glass coated with  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 – structured quartz glass coated with  $\text{ZnO}$ ; 3 – on quartz glass coated with ITO

лярности средах [Rozhkova et al., 2016]. Пленки ШУ структурно охарактеризованы на минеральных кристаллах шунгитовых пород [Sadovnichii et al., 2016].

Таким образом, главной задачей данной работы является исследование структурных особенностей однородного по составу и стабильного по свойствам объекта из ШУ – тонкой углеродной пленки из наночастиц.

## Материалы и методы

В качестве исходного материала для изготовления пленок использовался порошок ШУ, полученный по технологии, описанной ранее [Рожкова и др., 2014 и ссылки в этой работе]. Размер частиц порошка составлял 0,01–1 мкм. Углеродные пленки были нанесены способом, защищенным патентом [Рожкова и др., 2018], в термокамере малого размера в низком вакууме. Максимальная температура процесса не превышала 750 °С. Для нанесения углеродных пленок были выбраны три типа подложек с проводящими покрытиями: кварцевое стекло, покрытое оксидом индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), структурированное кварцевое стекло, покрытое оксидом цинка ( $\text{ZnO}$ ) и кварцевое стекло, покрытое оксидом индия-олова (ITO).

В результате термической сублимации в вакууме порошка ШУ были получены углеродные пленки диаметром 8 мм и толщиной до 4 мкм, сформировавшиеся на подложке с проводящими покрытиями ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и ITO). Первичная оценка однородности пленок и измерение толщины проводились путем исследования образцов на цветном лазерном 3D-микроскопе VK-9700 K (Keyence). Изучение структурных особенностей полученных углеродных пленок осуществлялось в Аналитическом центре Института геологии КарНЦ РАН и на кафедре информационно-измерительных систем и фи-

зической электроники ПетрГУ методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах SU1510 (Hitachi) и VEGA 11 LSH (Tescan) с микронзондовыми приставками и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на дисперсионном рамановском спектрометре Nicolet Almega XP (Thermo Scientific) при длине волны излучения 532 нм. Метод КР чувствителен к высокосимметричным ковалентным связям с малым дипольным моментом. Такими связями являются углерод-углеродные связи.

## Результаты и обсуждение

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

Углеродная пленка (рис. 1/2) на структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ , имеет более однородную поверхность по сравнению с пленкой на  $\text{In}_2\text{O}_3$ -покрытии. Отдельные частицы размером < 1 мкм отсутствуют. Толщина пленки также составляет 3 мкм.

Углеродная пленка на кварцевом стекле, покрытом ITO, 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 ITO дистиллированной водой большая часть  $\text{NaCl}$  растворилась, отдельные группы кристаллов перекристаллизовались в более крупные частицы, размером > 5 мкм (рис. 1/3).

При рассмотрении методом СЭМ углеродной пленки на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ , были обнаружены две сетки из углерод-

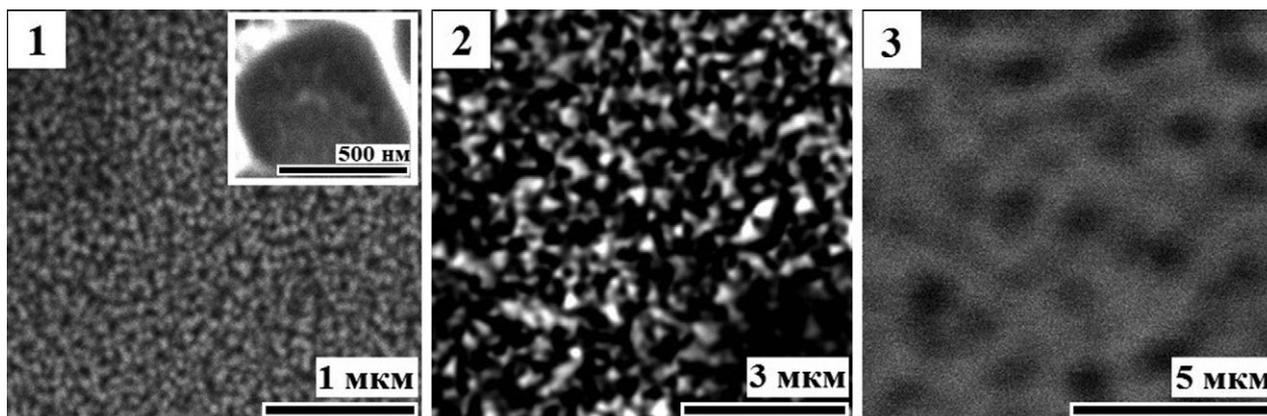


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения углеродных пленок, полученные на СЭМ: 1 – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 – на структурированном кварцевом стекле, покрытом  $\text{ZnO}$ ; 3 – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{ITO}$

Fig. 2. Electron microscopic images of carbon films obtained with a scanning electron microscope: 1 – on quartz glass coated with  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 – structured quartz glass coated with  $\text{ZnO}$ ; 3 – on quartz glass coated with  $\text{ITO}$

ных наночастиц размером 50–100 нм (рис. 2/1). Двумерная сетка из углеродных наночастиц располагается на поверхности крупных частиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  (вставка на рис. 2/1). Трехмерная сетка располагается по всей площади углеродной пленки и связывает между собой крупные частицы (0,5–1 мкм)  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Пленка на подложке с  $\text{ZnO}$  (рис. 2/2) 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  $\text{ITO}$  (рис. 2/3) 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 [Rozhkova et al., 2016 и ссылки в этой работе] о графеноподобии углеродных наночастиц, образующих исследуемые пленки.

На рис. 3 представлены спектры КР полученных углеродных пленок в сравнении со спектром исходного порошка ШУ. Представленный на рис. 3/4 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  $\text{sp}^2$ -связями. D-линия наблюдается при наличии алмазоподобных  $\text{sp}^3$ -связей и отража-

ет аморфное структурное состояние углерода [Рожкова и др., 2014 и ссылки в этой работе].

Углеродные пленки на подложках с проводящими покрытиями  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{ITO}$  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 упорядоченности 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 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.). Соотношение интенсивностей D- и G-линий (табл.) традиционно используется для оценки степени упорядоченности углеродных материалов [Рожкова и др., 2014 и ссылки в этой работе]. 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.

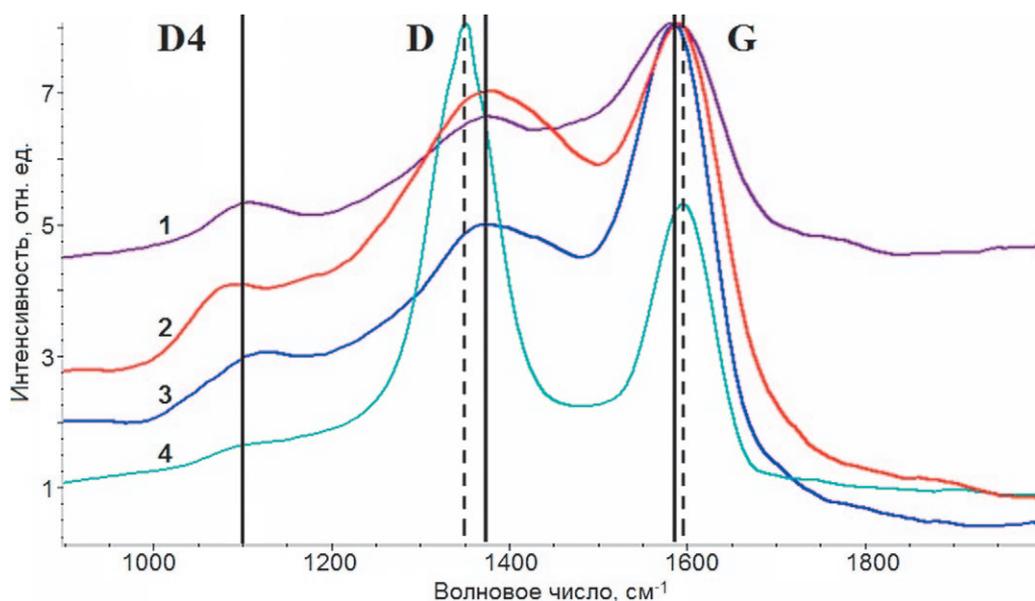


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния углеродных пленок: 1 – на кварцевом стекле, покрытом  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 – на структурированном кварцевом стекле, покрытом ITO; 3 – на кварцевом стекле, покрытом ZnO; 4 – исходного порошка ШУ

Fig. 3. Raman spectra of carbon films: 1 – on quartz glass coated with  $\text{In}_2\text{O}_3$ ; 2 – structured quartz glass coated with ITO; 3 – on quartz glass coated with ZnO; 4 – shungite powder

Характеристики основных пиков спектров комбинационного рассеяния исследуемых образцов

Characteristics of the main peaks of the Raman spectra of the investigated samples

Образец Sample	Волновое число, $\text{cm}^{-1}$ Raman Shift, $\text{cm}^{-1}$			ID, отн. ед. ID, arb. units	IG, отн. ед. IG, arb. units	FD, $\text{cm}^{-1}$ FD, $\text{cm}^{-1}$	FG, $\text{cm}^{-1}$ FG, $\text{cm}^{-1}$	ID/IG
	D4	D	G					
Порошок шунгитового углерода Shungite powder	-	1347	1592	7,73	4,46	93,43	83,29	1,73
Пленка на подложке, покрытой $\text{In}_2\text{O}_3$ Carbon film on a glass substrate coated with a $\text{In}_2\text{O}_3$	1110	1391	1587	2,61	5,53	246,91	119,06	0,47
Пленка на подложке, покрытой ZnO Carbon film on a glass substrate coated with a ZnO	1119	1373	1586	5,04	6,49	326,27	98,26	0,75
Пленка на подложке, покрытой ITO Carbon film on a glass substrate coated with a ITO	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.

## Выводы

Впервые были получены наноструктурированные тонкие углеродные пленки из порошка

шунгитового нанокремнезема методом сублимации без использования катализаторов и высоких температур. Полученные углеродные пленки имеют однородную поверхность, их толщина составляет 3 мкм.

Электронно-микроскопические исследования показали, что при нанесении углеродных пленок на подложки с проводящими контактами ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ITO, ZnO) наночастицы 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 NaCl путем их растворения можно выделить двумерную углеродную сетку.

Тонкие углеродные пленки представлены графеноподобным углеродом, 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.

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

## Литература

Рожкова Н. Н., Ковальчук А. А., Коньков О. И., Приходько А. В. Способ получения углеродной пленки / Пат. 2652206 Российская Федерация, МПК С01В 32/00, С01В 32/184, С23С 16/26, С23С 24/08, В82В 3/00, В82У 40/00.; заявитель и патентообладатель

## References

Filippov M. M. Shungitovye porody Karelii: chernaya Olonetskaya zemlya, aspidnyi slanets, antratsit, shungit [Shungite rocks of Karelia: Olonets chernozem, schist, anthracite, shungite]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2004. 488 p.

Rozhkova N. N., Koval'chuk A. A., Kon'kov O. I., Prikhod'ko A. V. Sposob polucheniya uglerodnoi plenki [Method for producing a carbon film]. Pat. 2652206 Rossiiskaya Federatsiya [Russian patent No. 2652206]. No. 2016144257; filed 10.11.2016; date of patent: 25.04.2018. Bull. no. 12. 4 p.

Rozhkova N. N. Nanostrukturny shungitovogo ugleroda v prirode, dispersiyakh i gibridnykh materialakh [Nanostructures of shungite carbon in nature, dispersions and hybrid materials]. *Geol. i poleznye iskopaе-*

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.

Rozhkova N. N., Mikhaylina A. A., Rozhkov S. S. Nanostrukturny shungitovogo ugleroda v prirode, dispersiyakh i gibridnykh materialakh // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 17. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2014. С. 86–93.

Filippov M. M. Шунгитовые породы Карелии: черная Олонецкая земля, аспидный сланец, антрацит, шунгит. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2004. 488 с.

Rozhkova N. N., Mikhaylina A. A., Rozhkov S. S., Sadovnichii 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. 2016. P. 2-34-2-40.

Sadovnichii R. V., Rozhkov S. S., Rozhkova N. N. The use of shungite processing products in nanotechnology: Geological and Mineralogical Justification // Smart Nanocomposites. 2016. Vol. 7, no. 2. P. 111-119.

Поступила в редакцию 03.05.2018

mye Karelii. Vyp. 17 [Geol. and minerals of Karelia. Iss. 17.]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2014. P. 86–89.

Rozhkova N. N., Mikhaylina A. A., Rozhkov S. S., Sadovnichii 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.

Sadovnichii R. V., Rozhkov S. S., Rozhkova N. N. The use of shungite processing products in nanotechnology: Geological and Mineralogical Justification. *Smart Nanocomposites*. 2016. Vol. 7, no. 2. P. 111–119.

Received May 03, 2018

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

**Ковальчук Анна Аркадьевна**  
младший научный сотрудник, аспирант  
Институт геологии КарНЦ РАН,  
Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр РАН»  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: eniaam@list.ru  
тел.: 89210119487

## CONTRIBUTORS:

**Kovalchuk, Anna**  
Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: eniaam@list.ru  
tel.: +79210119487

**Приходько Александр Владимирович**

старший научный сотрудник, д. ф.-м. н., проф.  
Санкт-Петербургский политехнический университет  
Петра Великого  
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия, 195251  
эл. почта: aleks@tuexph.stu.neva.ru

**Коньков Олег Игоревич**

старший научный сотрудник, к. ф.-м. н.  
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН  
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, Россия, 194021  
эл. почта: oleg.konkov@mail.ioffe.ru

**Рожкова Наталья Николаевна**

заведующая лаб. физико-химических исследований  
наноматериалов, д. х. н.  
Институт геологии КарНЦ РАН,  
Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр РАН»  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: rozhkova@krc.karelia.ru

**Prikhodko, Alexander**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University  
29 Politechnicheskaya St., 195251 St. Petersburg, Russia  
e-mail: aleks@tuexph.stu.neva.ru

**Konkov, Oleg**

ioffe Institute  
26 Politechnicheskaya St., 194021 St. Petersburg, Russia  
e-mail: oleg.konkov@mail.ioffe.ru

**Rozhkova, Natalia**

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru