

05.5;06.1

## Джозефсоновский вид вольт-амперных характеристик химически модифицированного графита при комнатной температуре и нормальном давлении

© А.Н. Ионов<sup>1</sup>, А.В. Анкудинов<sup>1</sup>, М.Н. Николаева<sup>2</sup>, А.Н. Бугров<sup>2,3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ionov.tuch@mail.ioffe.ru, bugrov.an@mail.ru

Поступило в Редакцию 14 марта 2024 г.

В окончательной редакции 3 июня 2024 г.

Принято к публикации 5 июня 2024 г.

Показано, что для гибридных частиц на основе полистирола и многослойного восстановленного оксида графена наблюдаются вольт-амперные характеристики джозефсоновского типа вплоть до комнатной температуры при нормальном давлении. Деформация листов многослойного восстановленного оксида графена в ходе его функционализации метакрилатными группами, сополимеризации со стиролом и выдержки в растворе толуола в составе шитой структуры приводит к появлению в образующихся гибридных чешуйках эффекта сверхпроводимости. При этом с увеличением магнитного поля либо с увеличением температуры выше критической джозефсоновский вид вольт-амперных характеристик для них обратимо меняется на омический.

**Ключевые слова:** восстановленный оксид графена, сверхпроводимость, гибридный материал, полистирол.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.19.58649.19921

Синтез и изучение новых материалов, которые обладали бы высокой критической температурой перехода в сверхпроводящее состояние, — одно из приоритетных направлений в физике твердого тела как с точки зрения развития теории сверхпроводимости, так и с точки зрения практического использования таких систем. В связи с этим большой интерес представляют многочисленные, но совершенно случайные наблюдения в высокоориентированном графите сверхпроводимости при комнатной температуре и нормальном давлении, описанные разными научными группами исследователей в большом временном интервале [1–9]. Однако эти работы остались без должного внимания мировой научной общественности именно из-за случайного, неконтролируемого возникновения эффекта сверхпроводимости. И, как следствие этого, отсутствует теоретическая модель, которая предсказывала бы возникновение высокотемпературной сверхпроводимости в высокоориентированном графите.

Для решения этой проблемы может быть эффективен новый подход, связанный с химической модификацией и сополимеризацией листов графена. Образование ковалентных связей между поверхностно-функционализированным графеном и полимерными цепями приведет к искажению геометрической формы его листов, созданию в них микронапряжений и структурных дефектов. В этом случае в плотности состояний графена образуются локальные области, аналогичные уровням Ландау, которые, как известно, возникают в сильных магнитных полях [10,11]. По этой причине в научной литературе такое деформационное поле получило название псевдомагнитного поля.

Графен представляет собой плоскую сетку в форме сот из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода толщиной в один монослой, соединенных посредством ковалентных связей в двумерную гексагональную кристаллическую решетку. Из-за  $sp^3$ -гибридизации в кристаллической решетке графена возникают дефекты структуры, которые и приводят к искривлениям графеновых плоскостей и появлению псевдомагнитных полей. В нашем случае псевдомагнитное поле было реализовано в ходе радикальной сополимеризации *in situ* ковалентно присоединенного к поверхности графеновых листов 3-триметоксисилилпропилметакрилата со стиролом. Действительно, эксперименты показали, что подвергнутый химическому окислению, эксфолиации и термическому восстановлению графит в гибридных материалах, где его листы связаны с полистиролом ковалентными связями, а не являются простым наполнителем, после помещения образцов в раствор толуола на 24 h при комнатной температуре демонстрировал джозефсоновские вольт-амперные характеристики (ВАХ) [12,13] и характерные для сверхпроводников второго рода зависимости намагниченности от магнитного поля [14–16].

В настоящей работе исследовался гибридный материал на основе многослойного восстановленного оксида графена и полистирола, технология приготовления которого была подробно описана ранее [16]. В той же работе были представлены результаты исследований его структуры с помощью комплекса методов физико-химического анализа. Здесь мы отметим следующие важные моменты, связанные с технологией приготовления композита. Синтез гибридного матери-

ала на основе полистирола и термически восстановленного в атмосфере водорода многослойного оксида графена включал несколько стадий. Сначала проводили поверхностную модификацию листов многослойного восстановленного оксида графена 3-триметоксисилилпропилметакрилатом [15]. Затем функционализированные метакрилатными группами частицы многослойного восстановленного оксида графена диспергировались в толуольном растворе мономера с инициатором и сополимеризовались со стиролом в инертной атмосфере при  $70^\circ\text{C}$  в течение 24 h. После отмывки и сушки были получены чешуйки гибридного материала размером  $\sim 8 \times 13 \mu\text{m}$ , толщина которых составляла до нескольких сотен нанометров. Затем чешуйки на основе полистирола с ковалентно связанными частицами многослойного восстановленного оксида графена выдерживались в растворе толуола в течение 24 h.

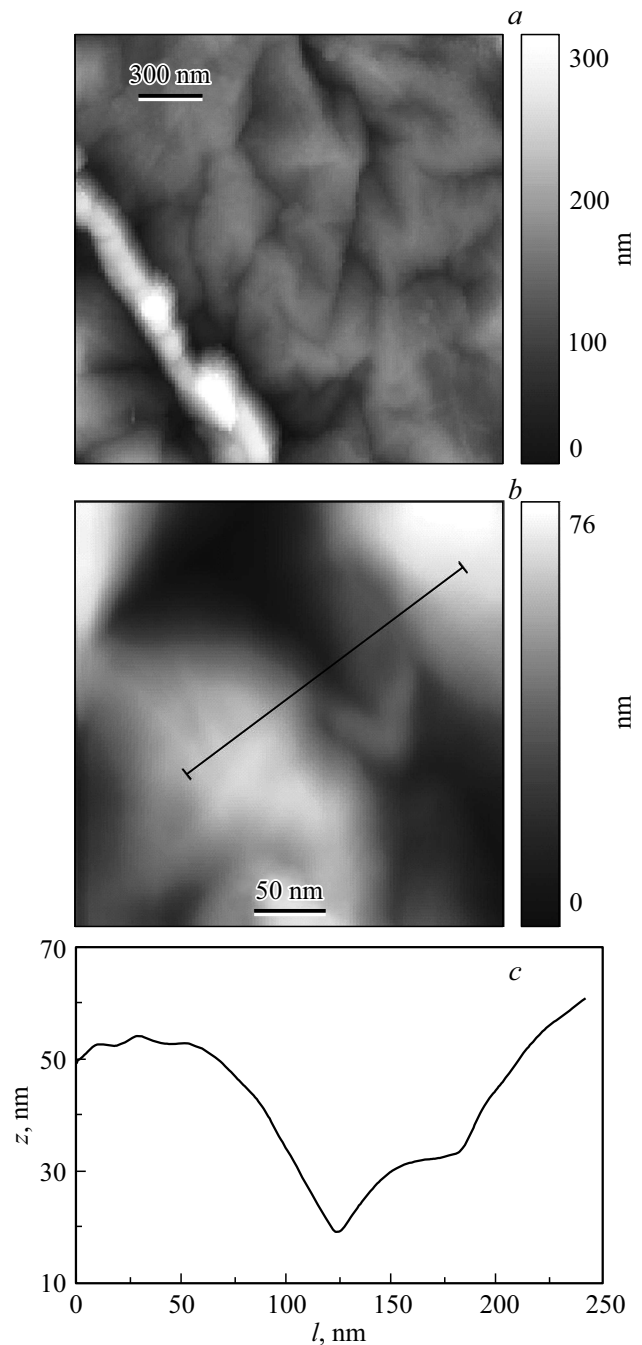
На рис. 1, *a, b* представлены в разных масштабах типичные фрагменты рельефов поверхности таких гибридных агрегатов, полученные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Интегра Аура (НТ-МДТ СИ, Зеленоград). Измерения велись в АСМ-режиме Hybride mode [17]. Обработка результатов измерений осуществлялась с помощью программ для визуализации и анализа данных сканирующей зондовой микроскопии Gwyddion 2.55.

На рис. 1, *c* представлен срез сканирования кантилелевром АСМ вдоль линии, показанной на рис. 1, *b*. Как видно, поверхность графена в гибридном материале очень неровная, что дает основание полагать существование деформационного поля в графене.

Высушенные после выдержки в растворе толуола чешуйки гибридного материала помещались в капсулу из диэлектрического материала со следующими внутренними размерами: диаметр 2.0 mm и длина 10 mm. С помощью подвижного токового электрода чешуйки гибридного материала прессовались в сборку под небольшим внешним давлением (менее  $1 \text{ kg/cm}^2$ ). Предварительно перед этим в капсулу были введены два зондовых электрода для контроля на них падения напряжения. Электрические измерения образцов-сборок проводились четырехзондовым методом при постоянном токе по стандартной схеме для материалов с металлической проводимостью. Падение напряжения на зондах измерялось с помощью цифровых вольтметров Ш300 и Hewlett Packard 3457A с точностью до  $0.1 \mu\text{V}$ , а также В2-36 с точностью до  $0.01 \mu\text{V}$ .

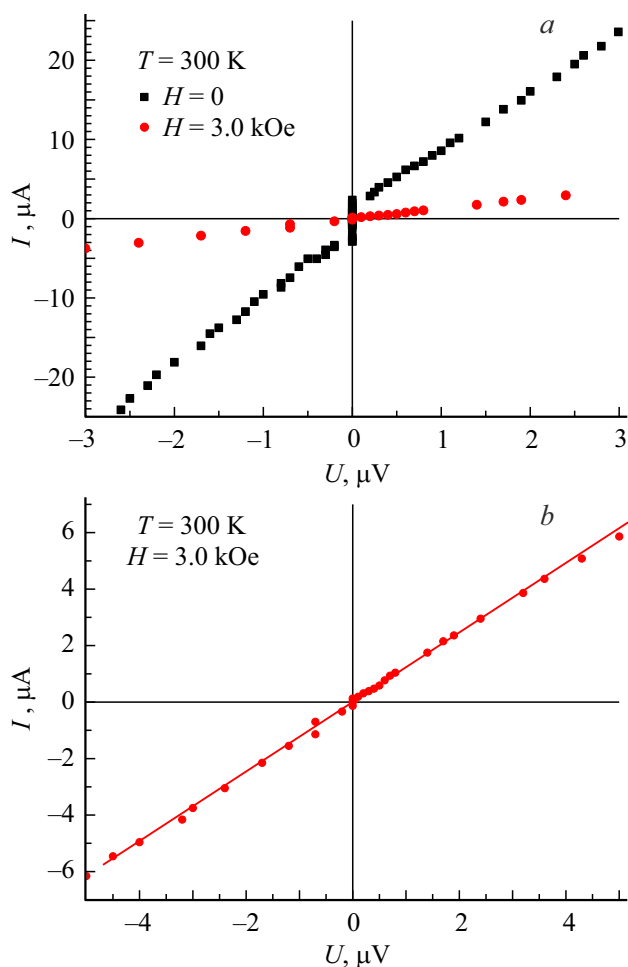
На рис. 2, *a* для гибридного материала квадратами показаны ВАХ, полученные четырехзондовым методом при  $T = 300 \text{ K}$  в нулевом внешнем магнитном поле. Видно, что ВАХ соответствуют джозефсоновскому типу, что полностью согласуется с ранее полученными в [13,14] результатами и указывает на эффект сверхпроводимости при токах  $I < I_c$  (здесь  $I_c \approx 2 \mu\text{A}$  — критический ток перехода в нормальное состояние).

Для верификации джозефсоновского контакта измерения ВАХ были проведены в магнитном поле



**Рис. 1.** *a, b* — поверхность графена в гибридном материале в разных масштабах; *c* — срез сканирования поверхности по линии, показанной на части *b*.

$H = 3.0 \text{ kOe}$ . Однородное магнитное поле создавалось электромагнитом с диаметром полюсов 60 mm. Величина магнитного поля  $H = 3.0 \text{ kOe}$  была выбрана с учетом результатов работы [16], где было показано сходство намагниченности гибридного материала (композита в [16]) и сверхпроводника второго рода, а также продемонстрировано, что при такой величине магнитного поля сверхпроводимость должна быть полностью подавлена. Действительно, наш эксперимент показал,



**Рис. 2.** Джозефсоновский вид ВАХ при  $T = 300$  К и  $H = 0$  кОе (квадраты), омический вид ВАХ при  $T = 300$  К и  $H = 3$  кОе (кружки) для композита длиной  $60 \mu\text{m}$ .

что ВАХ джозефсоновского типа исчезают и вместо них наблюдается омическая, металлическая проводимость (кружки на рис. 2, *a, b*). Эффект не зависел от ориентации магнитного поля относительно образца-сборки и был обратимым, т.е. при выключении магнитного поля ВАХ снова приобретали джозефсоновский вид. Такое же поведение ВАХ наблюдается, если повышать температуру до  $110^\circ\text{C}$ , в этом случае ВАХ тоже становится омической. Эффект также был обратимым, т.е. при охлаждении гибридного материала до комнатной температуры ВАХ джозефсоновского типа опять восстанавливалась. Эти эксперименты и опубликованные ранее результаты [12–16] согласуются между собой и однозначно указывают на наличие сверхпроводящих свойств в гибридных структурах.

Существует ряд теоретических моделей, предсказывающих сверхпроводимость с высокой критической температурой ( $T_c$ ) на основе деформационных полей в графене. Так, например, согласно теоретическим расчетам [18], псевдомагнитное поле, создав дискретный спектр уровней Ландау в плотности состояний, мо-

жет привести к возникновению сверхпроводимости. При этом  $T_c$  должна зависеть от величины деформационного поля и степеней заполнения уровней Ландау.

Однако наиболее близкой к случаю нашего гибридного материала представляется работа [19], в которой предсказывается сверхпроводимость при комнатной температуре в линейных дефектах, расположенных параллельно в слоистых материалах. Если дефекты подвержены сильным флуктуационным деформационным полям, то в них может происходить локальное спаривание электронов в сверхпроводящие капли. В свою очередь для туннельно-связанных капель возникает „одномерная“ сверхпроводимость в отдельном слое слоистого материала. Однако это сверхпроводимость не независимых квантовых проволок, так как, согласно теоретической модели, между сверхпроводящими линиями, принадлежащими разным слоям, имеется взаимодействие. В нашем случае в качестве линейных дефектов могут выступать дефекты структуры из-за  $sp^3$ -гибридизации на краях графеновых плоскостей, поскольку именно там в первую очередь создаются эти дефекты при функционализации [20]. А многослойность может обеспечить взаимодействие между сверхпроводящими линиями, находящимися на краях графеновых плоскостей.

Таким образом, деформация графеновых плоскостей и создание в них структурных дефектов при поверхностной модификации графита, его сополимеризации со стиролом и продолжительной обработке растворителем позволяют получать гибридные материалы с воспроизводимой сверхпроводимостью при комнатной температуре и нормальном давлении. Из отдельных сверхпроводящих частиц гибридного материала можно создавать макроскопические проводники, что важно для практического применения.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] K. Antonowicz, *Nature*, **247**, 358 (1974). DOI: 10.1038/247358a0
- [2] K. Antonowicz, *Phys. Status Solidi A*, **28**, 497 (1975). DOI: 10.1002/pssa.2210280214
- [3] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J.H.S. Torres, S. Moehlecke, *J. Low Temp. Phys.*, **119**, 691 (2000). DOI: 10.1023/A:1004637814008
- [4] P. Esquinazi, N. Garcia, J. Barzola-Quiquia, P. Rödiger, K. Schinder, J.-L. Yao, M. Ziese, *Phys. Rev. B*, **78**, 134516 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.134516
- [5] A. Ballestar, J. Barzola-Quiquia, T. Scheike, P. Esquinazi, *New J. Phys.*, **15**, 023024 (2013). DOI: 10.1088/1367-2630/15/2/023024
- [6] Y. Kawashima, *AIP Adv.*, **3**, 052132 (2013). DOI: 10.1063/1.4808207

- [7] M. Zoraghi, J. Barzola-Quiquia, M. Stiller, A. Setzer, P. Esquinazi, G.H.Kloess, T. Muenster, T. Lühmann, I. Estrela-Lopis, *Phys. Rev. B*, **95**, 045308 (2017). DOI: 10.1103/physrevb.95.045308
- [8] М. Саад, И.Ф. Гильмутдинов, А.Г. Киямов, Д.А. Таюрский, С.И. Никитин, Р.В. Юсупов, *Письма в ЖЭТФ*, **107** (1), 42 (2018). DOI: 10.7868/S0370274X18010083 [M. Saad, I.F. Gilmutdinov, A.G. Kiiamov, D.A. Tayurskii, S.I. Nikitin, R.V. Yusupov, *JETP Lett.*, **107** (1), 37 (2018). DOI: 10.1134/S0021364018010101].
- [9] S.G. Lebedev, *J. Mater. Sci.: Mater Electron*, **31**, 20883 (2020). DOI: 10.1007/s10854-20-04603-0
- [10] M.A.H. Vozmediano, M.I. Katsnelson, F. Guinea, *Phys. Rep.*, **496**, 109 (2010). DOI: 10.1016/j.physrep.2010.07.003
- [11] N. Levy, S.A. Burke, K.L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A.H. Castro Neto, M.F. Crommie, *Science*, **329**, 544 (2010). DOI: 10.1126/science.1191700
- [12] А.Н. Ионов, *Письма в ЖТФ*, **41** (13), 79 (2015). [A.N. Ionov, *Tech. Phys. Lett.*, **41** (7), 651 (2015). DOI: 10.1134/S1063785015070093].
- [13] A.N. Ionov, *J. Low Temp. Phys.*, **185**, 515 (2016). DOI: 10/1007/s10909-015-1459-7
- [14] А.Н. Ионов, М.П. Волков, М.Н. Николаева, *Письма в ЖЭТФ*, **109** (3), 162 (2019). DOI: 10.1134/S0370274X19030044 [A.N. Ionov, M.P. Volkov, M.N. Nikolaeva, *JETP Lett.*, **109** (3), 163 (2019). DOI: 10.1134/S0021364019030111].
- [15] A.N. Ionov, M.P. Volkov, M.N. Nikolaeva, R.Y. Smyslov, A.N. Bugrov, *Materials*, **14**, 2519 (2021). DOI: 10.3390/ma14102519
- [16] A.N. Ionov, M.P. Volkov, M.N. Nikolaeva, R.Y. Smyslov, A.N. Bugrov, *Nanomaterials*, **11**, 403 (2021). DOI: 10.3390/nano11020403
- [17] <https://www.ntmdt-si.ru/products/afm-features/hybrid-mode>
- [18] B. Uchoa, Y. Barlas, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 046604 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.046604
- [19] Y. Kopelevich, J. Torres, R. da Silva, F. Oliveira, M.C. Diamantini, C. Trugenberger, V. Vinokur, *Adv. Quantum Technol.*, **7**, 2300230 (2024). DOI: 10.1002/qute.202300230
- [20] И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин, *ЖОХ*, **90** (10), 1601 (2020). DOI: 10.31857/S0044460X20100157 [I.I. Kulakova, G.V. Lisichkin, *Russ. J. Gen. Chem.*, **90** (10), 1921 (2020). DOI: 10.1134/S1070363220100151].