

УДК 621.315

## ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ УСИЛЕННОГО ПЛАЗМОЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ

А. А. МАКСИМЕНКО<sup>1)</sup>, Е. РАЯЦКАЙТЕ<sup>2)</sup>,  
Ш. МЕШКИНІС<sup>2)</sup>, Т. ТАМУЛЕВІЧЮС<sup>2)</sup>, С. ТАМУЛЕВІЧЮС<sup>2)</sup>,  
А. А. ХАРЧЕНКО<sup>1), 3)</sup>, А. К. ФЕДОТОВ<sup>1)</sup>, Ю. А. ФЕДОТОВА<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь  
<sup>2)</sup>Институт материаловедения Каунасского технологического университета,

ул. К. Баршауско, 59, LT-51423, г. Каунас, Литва

<sup>3)</sup>Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка,  
ул. Советская, 18, 220030, г. Минск, Беларусь

Исследованы структура и электропроводность образцов углеродных слоев нанографита, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы, усиленного микроволновой плазмой (PECVD), на установке компании

### Образец цитирования:

Максименко АА, Рајакайтė Е, Мешкиніс Ш, Тамуле-  
вічюс Т, Тамуле-вічюс С, Харченко АА, Федотов АК,  
Федотова ЮА. Электротранспортные свойства углеродной  
nanoструктуры, полученной методом усиленного плазмой  
химического осаждения из газовой фазы, при термоцикли-  
ровании. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2020;3:89–96.

<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-3-89-96>

### For citation:

Maximenko AA, Rajackaitė E, Meškinis Š, Tamulevičius T, Tamulevičius S, Kharchanka AA, Fedotov AK, Fedotova JuA. Electrical transport properties of a carbon nanostructure obtained by plasma-enhanced chemical vapor deposition during thermal cycling. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2020;3:89–96. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2020-3-89-96>

### Авторы:

**Алексей Алексеевич Максименко** – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов.

**Ерика Рајакайтė** – аспирантка.

**Шарунас Мешкинис** – кандидат физико-математических наук; главный научный сотрудник, заведующий лабораторией исследований вакуума и плазменных процессов.

**Томас Тамуле-вічюс** – кандидат физико-математических наук; главный научный сотрудник.

**Сигитас Тамуле-вічюс** – доктор физико-математических наук, профессор; директор.

**Андрей Андреевич Харченко** – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов<sup>1)</sup>, доцент кафедры физики и методики преподавания физики физико-математического факультета<sup>3)</sup>.

**Александр Кириллович Федотов** – доктор физико-математических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории физики перспективных материалов.

**Юлия Александровна Федотова** – доктор физико-математических наук; заместитель директора по международному научно-техническому сотрудничеству, заведующий лабораторией физики перспективных материалов.

### Authors:

**Alexey A. Maximenko**, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of physics of prospective materials. [alexey.maximenko@iif.edu.pl](mailto:alexey.maximenko@iif.edu.pl)  
<https://orcid.org/0000-0003-2660-8105>

**Erika Rajackaitė**, postgraduate student. [erika.rajackaite@ktu.lt](mailto:erika.rajackaite@ktu.lt)

**Šarūnas Meškinis**, PhD (physics and mathematics); chief researcher and head of the research laboratory of vacuum and plasma processes. [sarunas.meskinis@ktu.lt](mailto:sarunas.meskinis@ktu.lt)  
<https://orcid.org/0000-0001-9622-7573>

**Tomas Tamulevičius**, PhD (physics and mathematics); chief researcher. [tomas.tamulevicius@ktu.lt](mailto:tomas.tamulevicius@ktu.lt)  
<https://orcid.org/0000-0003-3879-2253>

**Sigitas Tamulevičius**, doctor of science (physics and mathematics); full professor; director. [sigitas.tamulevicius@ktu.lt](mailto:sigitas.tamulevicius@ktu.lt)  
<https://orcid.org/0000-0002-9965-2724>

**Andrei A. Kharchanka**, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of physics of prospective materials<sup>a</sup> and associate professor at the department of physics and methods of teaching physics, faculty of physics and mathematics<sup>c</sup>. [XaaTM@mail.ru](mailto:XaaTM@mail.ru)

<https://orcid.org/0000-0002-7274-1380>

**Alexander K. Fedotov**, doctor of science (physics and mathematics); full professor; chief researcher at the laboratory of physics of prospective materials. [sedotov@bsu.by](mailto:sedotov@bsu.by)  
<https://orcid.org/0000-0002-7008-847X>

**Julia A. Fedotova**, doctor of science (physics and mathematics); deputy director on international collaboration and head of the laboratory of physics of prospective materials. [julia@hep.by](mailto:julia@hep.by)

<https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>



*IPLAS Innovative Plasma Systems GmbH* (Германия). Образцы выращивались на подложках из плавленого кварца при времени осаждения 20 и 40 мин соответственно. Исследование сформированных слоев нанографита методами комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии показало, что поверхность образца нанографита, осаждавшегося 20 мин, покрыта большим количеством не связанных между собой зародышей вертикального графена со средними размерами менее 10 нм. Увеличение времени роста до 40 мин приводит к увеличению размеров зародышей до 20–30 нм, однако их перекрытия не происходит. Это подтверждает, что образцы соответствуют начальным стадиям формирования вертикального графена на выращенных слоях нанографита и переколяционная структура в них отсутствует. На полученных образцах были исследованы температурные зависимости слоевого электрического сопротивления на постоянном токе в диапазоне 4–300 К и влияние на них числа циклов  $N$  охлаждение – нагрев (300 К – 2 К – 300 К) в атмосфере газообразного гелия, а также изменения атмосферы хранения образцов (путем их помещения в воздушную среду после отогрева до комнатной температуры). Обнаружено, что слоевое электрическое сопротивление образца, осаждавшегося в течение 20 мин, весьма чувствительно к двум технологическим параметрам измерения – числу циклов  $N$  и изменению атмосферы хранения после отогрева. Это проявилось в том, что после четырех циклов охлаждение – нагрев и одной смены атмосферы (гелий – воздух – гелий) после отогрева сопротивление увеличилось более чем на 20 %, достигнув насыщения. Сопротивление образца, осаждавшегося в течение 40 мин, показывало меньшую чувствительность при термоциклировании, увеличиваясь не более чем на 10 %. Эффект влияния термоциклирования связывается с перестройкой дефектов, образовавшихся на границах зерен в слое нанографита, а в случае смены атмосферы – с пассивированием оборванных связей атмосферными газами.

**Ключевые слова:** углеродные структуры; вертикальный графен; электрическое сопротивление; термоциклирование; химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

**Благодарность.** Авторы выражают благодарность И. А. Свito за проведение электротранспортных измерений. Работа финансировалась в рамках государственной программы научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (задание 3.3.04) и контракта № 08626319/20553435-74 с Объединенным институтом ядерных исследований (Дубна, Россия).

## ELECTRICAL TRANSPORT PROPERTIES OF A CARBON NANOSTRUCTURE OBTAINED BY PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION DURING THERMAL CYCLING

*A. A. MAXIMENKO<sup>a</sup>, E. RAJACKAITĖ<sup>b</sup>,  
Š. MEŠKINIS<sup>b</sup>, T. TAMULEVIČIUS<sup>b</sup>, S. TAMULEVIČIUS<sup>b</sup>,  
A. A. KHARCHANKA<sup>a, c</sup>, A. K. FEDOTOV<sup>a</sup>, Ju. A. FEDOTOVA<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,*

*11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

<sup>b</sup>*Institute of Materials Science, Kaunas University of Technology,  
59 K. Baršausko Street, Kaunas LT-51423, Lithuania*

<sup>c</sup>*Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank,  
18 Savieckaja Street, Minsk 220030, Belarus*

*Corresponding author: A. A. Kharchanka (XaaTM@mail.ru)*

We have investigated the structure and electrical conductivity of carbon nanographite layers grown by chemical vapor deposition, enhanced by microwave plasma (PECVD) on an setup by *IPLAS Innovative Plasma Systems GmbH* (Germany). The samples were grown on fused silica substrates with deposition times of 20 and 40 min, respectively. The study of the formed layers of nanographite by the method of Raman light scattering and scanning electron microscopy showed that the surface of the nanographite sample deposited for 20 min is covered with a large number of unconnected vertical graphene nuclei with an average size of less than 10 nm. An increase in the growth time to 40 min led to an increase in the size of the nuclei to 20–30 nm; however, their overlap does not occur. This confirmed that the samples corresponded to the initial stages of the formation of vertical graphene in the grown nanographite layers and there is no percolative structure in them. The obtained samples were used to study the temperature dependences of the sheet electrical resistance at direct current in the range of 4–300 K and the effect on them of the number of cycles  $N$  cooling – heating (300 K – 2 K – 300 K) in an atmosphere of gaseous helium, as well as the change in the atmosphere storage of samples (by placing them in the air after warming up to room temperature). It was found that the electrical resistance of the sample deposited for 20 min is very sensitive to two technological parameters of measurement – the number of cycles  $N$  and the change in the storage atmosphere after heating. This manifested itself in the fact that after four cooling – heating cycles and one change of the atmosphere (helium – air – helium) after warming up, the resistance increased by more than 20 %, reaching saturation.

The resistance of the sample, deposited for 40 min, showed less sensitivity during thermal cycling, increasing by no more than 10 %. The effect of thermal cycling we attribute to the rearrangement of defects formed at the boundaries of grains in the nanographite layer, and in the case of a change in the atmosphere, with the passivation of dangling bonds with atmospheric gases.

**Keywords:** carbon structures; vertical graphene; electrical resistance; thermal cycling; chemical vapor deposition (CVD).

**Acknowledgements.** The authors are grateful to I. A. Svitov for carrying out electric transport measurements. This work was supported by the state program of scientific research of the Republic of Belarus «Photonics, opto- and microelectronics» (assignment 3.3.04) and the contract No. 08626319/20553435-74 with Joint Institute for Nuclear Research (Dubna, Russia).

## Введение

В последнее десятилетие графен широко изучается благодаря таким его необычным физическим свойствам, как высокая электро- и теплопроводность, развитая удельная поверхность, высокая механическая прочность, гибкость и др. Согласно дорожной карте развития графеновой электроники [1] сочетание этих свойств позволяет рассчитывать на возможность создания гибридных наноструктур для изготовления новых типов датчиков, преобразователей и спинtronных приборов, применения в накопителях энергии, магнитной визуализации биообъектов и т. д. [1–3]. Помимо «идеального» (однолистного) графена, интерес представляют и другие его модификации (графан, графон, графин), а также двумерные и квазидвумерные модификации графита, такие как двухслойные [4] и твистированные графены [5], вертикальный графен (*vertical graphene nanosheets*, VGN) [6] и т. п. В англоязычной литературе VGN часто называют *carbon nanowalls* [7] или *vertically oriented few-layer graphene* [8]. Этот тип углеродного наноматериала представляет собой взаимосвязанную пористую сеть вертикально ориентированных графитоподобных листов, каждый из которых содержит несколько углеродных слоев с межслоевым расстоянием около 0,36 нм [9]. Важной его особенностью является возможность выращивания непосредственно на диэлектрических подложках, что исключает последующую процедуру переноса с фольги катализирующего металла (меди, никеля и др.). Согласно работам [6–8] типичными размерами вертикальной составляющей VGN являются толщины порядка нанометров с длиной и высотой до нескольких микрометров. Такая система вследствие сложной морфологии обладает развитой поверхностью, что делает VGN уникальным и интересным для изучения материалом с точки зрения его применимости в областях накопления энергии, электроники и сенсорики [6; 7; 9]. Однако, несмотря на обилие работ, посвященных получению и структурным исследованиям VGN, количество публикаций по электропереносу и магнитотранспортным свойствам весьма ограничено [9].

Наиболее перспективным и часто применяемым методом получения VGN-структур является технология PECVD – химического осаждения из газовой фазы с использованием плазмы. Установлено, что на начальных стадиях процесса выращивания вертикального графена на диэлектрической подложке формируется тонкий горизонтальный «аморфный» углеродный слой, на котором впоследствии и происходят зарождение и рост VGN [6; 10; 11]. Этот слой теоретически может шунтировать электротранспорт по вертикальной составляющей VGN-структур, тем самым влияя на электротранспортные свойства.

Данная работа посвящена исследованию влияния термоциклирования на электротранспортные свойства VGN-структур на начальных стадиях их формирования.

## Методика исследования

Образцы были получены методом химического осаждения из газовой фазы, усиленного микроволновой плазмой (PECVD), на установке компании *IPLAS Innovative Plasma Systems GmbH* (Германия). VGN-структуры формировались на подложках из плавленого кварца, которые предварительно обрабатывались в водородной плазме при скорости потока 200 см<sup>3</sup>/мин и мощности микроволнового излучения 1,2 кВт для удаления любых органических остатков, оксидов и активации участков роста. Температура подложки повышалась (с использованием нагревателя и выносной плазмы) и стабилизировалась при значении 850 °C. После 15-минутного процесса предварительного нагрева подложки в камеру реактора вводился газообразный метан с расходом 50 см<sup>3</sup>/мин в течение некоторого времени, а затем скорость потока H<sub>2</sub> уменьшалась до 150 см<sup>3</sup>/мин. Рабочее давление составляло 26 мбар как во время предварительного нагрева, так и в процессе роста. В данном исследовании были получены два типа образцов VGN: при формировании образца 1 метановый газ подавался в реакторную камеру в течение 20 мин, а образца 2 – в течение 40 мин.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света проводилась на приборе Nanofinder® 30 (*Tokyo Instruments*, Япония). Мощность лазерного пучка с длиной волны 532 нм и диаметром около 0,7–1,0 мкм составляла 600 мкВт при времени облучения 20 с. Сканировались три области размерами  $20 \times 20$  мкм, разнесенные друг от друга на расстояние не менее 1 мм.

Исследования поверхности образцов были выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FEI Quanta 200 FEG (*FEI Company*, США) с разрешением 1,2 нм, содержащего источник электронной эмиссии поля в электронной пушке типа Шоттки. СЭМ-изображения в поперечном сечении получали с помощью двухлучевой системы Helios NanoLab 650 (*FEI Company*, США).

Температурные зависимости электросопротивления  $R(T)$  измерялись на бескриогенной измерительной системе (*Cryogenics Ltd.*, Великобритания) на базе рефрижератора замкнутого цикла в температурном диапазоне ( $2 < T < 300$ ) К. При исследовании зависимостей  $R(T)$  проходящий через образец ток задавался и измерялся с помощью прибора Keithley 6430 (*Keithley Instruments*, США), что позволяло измерять электрическое сопротивление образцов в диапазоне от 100 мкОм до 10 ГОм с точностью не хуже 0,1 %. Температуру образцов контролировали термодиодами (*Lake Shore Cryotronics*, США), откалиброванными с точностью до 0,0005 К и имеющими воспроизводимость не хуже 0,001 К. Это позволило стабилизировать и измерить температуру с помощью контроллера Lake Shore 331 (*Lake Shore Cryotronics*, США) с точностью не хуже 0,005 К. Измерения сопротивления проводились по 4-зондовой методике (с использованием двух токовых и двух потенциальных контактов, наносившихся ультразвуковым паяльником).

## Результаты и их обсуждение

Поверхность исследуемых образцов представляет собой однородную структуру как при визуальном рассмотрении, так и при оптическом увеличении. На рис. 1 приведены типичные спектры комбинационного рассеяния (СКР), которые практически не изменяются по сканированной площади, что подтверждает однородность поверхности образцов. Спектры имеют структуру, характерную для  $sp^2$ -гибридизированных углеродных структур, показывая явно выраженные  $G$ - и  $2D$ -пика. Присутствие в СКР пиков  $D$  и  $D + D'$  свидетельствует о наличии в образцах значительного количества дефектов. Высокая интенсивность  $G$ - и  $D$ -пиков по отношению к  $2D$ -пику указывает на достаточно сильную разупорядоченность структуры, что характерно для начальных стадий роста VGN-структур [6]. Стоит отметить, что изученные СКР позволили зафиксировать лишь наличие участков с  $sp^2$ -гибридизацией, хотя, как известно [10], такие объекты имеют и другие модификации углерода. Согласно работам [10; 11] на начальной стадии процесса PECVD (т. е. при малых временах осаждения) на подложке зарождаются нанографитовые островки, которые сливаются и образуют дефектный подслой с полным покрытием области подложки. Как показано в статьях [6; 10; 11], зарождение вертикальной составляющей VGN-структуры, перпендикулярной подложке, и ее дальнейший рост происходят в дефектных зонах нанографитового подслоя.

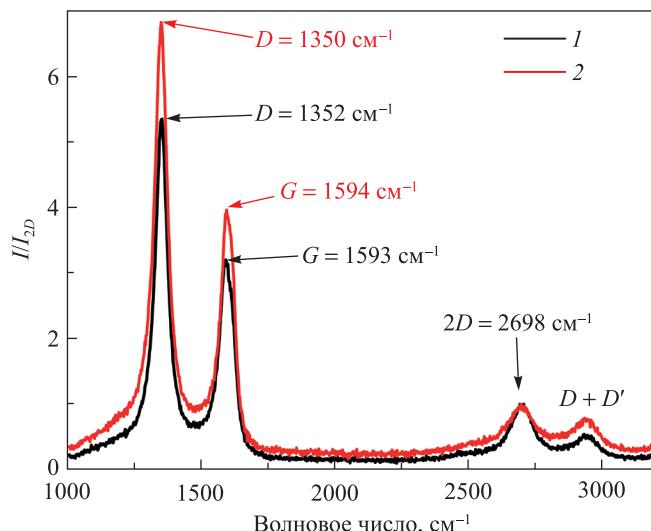


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света для образцов 1 и 2 VGN-структур

Fig. 1. Raman spectra for samples 1 and 2 of VGN structures

СЭМ-изображения, так же как и СКР образцов, осаждавшихся в течение 20 и 40 мин, показали отсутствие у них развитых перколоационных VGN-структур. Как видно на рис. 2, *a*, поверхность образца 1 (после 20 мин роста) представляет собой достаточно однородную структуру с наличием большого количества не связанных между собой светлых областей с размерами менее 10 нм поверх углеродного слоя. Увеличение времени роста до 40 мин (образец 2) приводит к увеличению размеров вытянутых светлых участков (см. рис. 2, *b*) до 20–30 нм, однако их перекрытия не происходит. СЭМ-изображения поперечных сколов (рис. 3) позволяют оценить толщину дефектного нанографитового слоя, которая составляет в среднем ( $20,31 \pm 2,09$ ) и ( $35,35 \pm 4,91$ ) нм для образцов 1 и 2 соответственно. Таким образом, можно полагать, что исследуемые образцы VGN-структур представляют собой сильно дефектный (возможно, аморфный), образующийся на начальных стадиях процесса PECVD нанографитовый слой, на котором зарождаются слои вертикального графена. Подробный анализ структурных исследований приведен в статье [12].

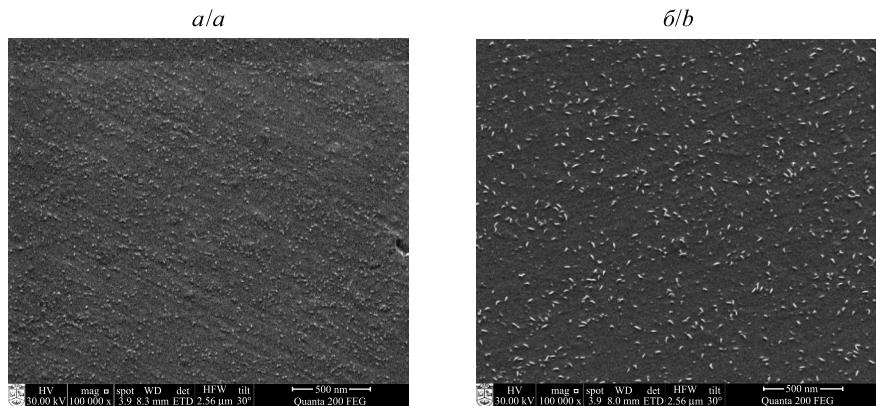


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов 1 (*a*) и 2 (*b*) в режиме обратнорассеянных электронов

Fig. 2. SEM images of the surface of samples 1 (*a*) and 2 (*b*) in the backscattered electron mode

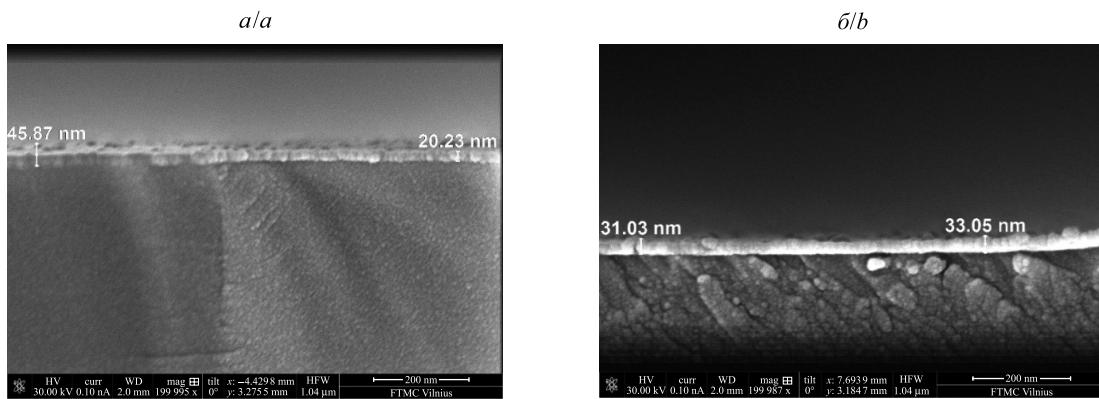


Рис. 3. СЭМ-изображения в поперечном направлении для образцов 1 (*a*) и 2 (*b*)

Fig. 3. SEM images in the transverse direction for samples 1 (*a*) and 2 (*b*)

Перед началом измерений температурных зависимостей электросопротивления образцов измерялись их продольные вольт-амперные характеристики (ВАХ) при температурах  $T \approx 2$  К (вставка на рис. 4, *a*) и  $T \approx 300$  К (вставка на рис. 4, *b*). У обоих образцов ВАХ оказались линейными, что свидетельствует об омичности использованных электрических контактов. Более высокое сопротивление образца 1, по сравнению с образцом 2, скорее всего, связано с меньшей толщиной проводящего нанографитового подслоя в VGN-структурах, сформированных на начальной стадии роста их вертикальной составляющей.

Отметим наиболее важные особенности поведения электросопротивления исследованных образцов. Оказалось, что при хранении на воздухе сопротивление обоих образцов практически не менялось во времени. Однако при этом отмечен рост сопротивления при многократном последовательном охлаждении и нагреве образцов (термоциклировании) в области температур 2–300 К либо в газообразном

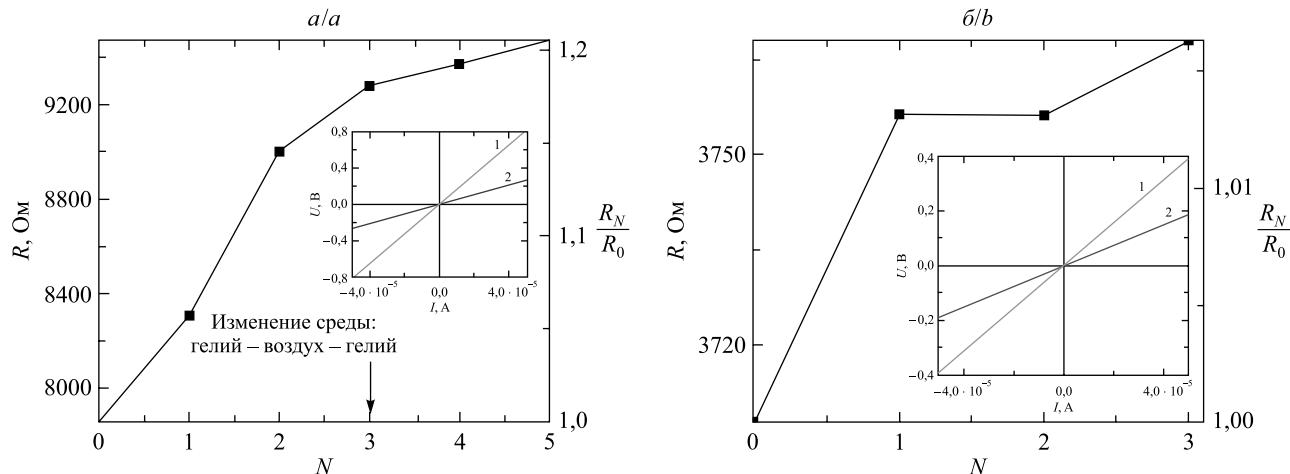


Рис. 4. Зависимости электросопротивления  $R$  (левые оси) и нормированного электросопротивления  $\frac{R_N}{R_0}$  при 300 К (правые оси) для образцов 1 (а) и 2 (б) от числа термоциклирований  $N$ .

Термоциклирование соответствует процессу охлаждение – нагрев (300 К – 2 К – 300 К), за исключением цикла  $N = 3$  на рис. 4, а, где происходила смена атмосферы (гелий – воздух – гелий), поскольку образец вынимался на воздух (на вставках – ВАХ образцов 1 и 2, измеренные при температурах 2 К (а) и 300 К (б))

Fig. 4. Dependences of electrical resistance  $R$  (left axes) and normalized electrical resistance  $\frac{R_N}{R_0}$  at 300 K (right axes) for samples 1 (a) and 2 (b) on the number of thermal cycles  $N$ . Thermal cycling corresponds to the cooling-heating process (300 K – 2 K – 300 K), with the exception of the cycle  $N = 3$  in fig. 4, a, where the atmosphere changed (helium – air – helium), since the sample was taken out into the air (insets – current-voltage characteristics of samples 1 and 2 measured at temperatures of 2 K (a) and 300 K (b))

гелии, либо при выносе образцов после отогрева на воздух. На рис. 4 представлены зависимости сопротивления  $R$  для образцов 1 и 2 от количества циклов  $N$  (четыре цикла охлаждение – нагрев в гелии и один цикл гелий – воздух – гелий (цикл  $N = 3$  на рис. 4, а)). Как видно, с увеличением  $N$  наблюдается последовательный рост сопротивления с тенденцией к насыщению. При этом наибольшее влияние термоциклирование оказывает на образец 1, где  $R$  увеличивается более чем на 20 % для  $N = 5$ .

Такое поведение можно объяснить перестройкой дефектов внутри образцов, обусловленных особенностями их формирования. Согласно литературе в начале процесса PECVD происходит быстрое зарождение сильно дефектных (практически аморфных) нанографитовых островков [10; 11], которые при увеличении времени осаждения растут и соединяются между собой. На границах образовавшихся зерен формируются разного рода дефекты (аморфный углерод, углеродные луковицы и точечные дефекты, а также кольцеобразные дефекты (типа *pentagon*, *heptagon*)), создающие внутренние напряжения в нанографитовом подслое. На это косвенно может указывать реакция образцов на изменение атмосферы. Так, вынос образца из гелия на воздух и возврат обратно в газообразный гелий (цикл  $N = 3$  на рис. 4, а) привели к росту сопротивления примерно на 3 %.

Описанное поведение кривых  $R(N)$  и их нормированных аналогов можно также связать, например, с образованием незаполненных (оборванных) углеродных связей, по которым может происходить перенос заряда в инертном гелии. При помещении в воздушную среду такие связи пассивируются кислородом и азотом. Указанные напряжения, по-видимому, могут также приводить к разрывам в VGN-структуре.

В пользу роли дефектов в чувствительности электросопротивления к окружающим условиям служит тот факт, что образец 2, полученный при большем времени осаждения (40 мин), оказался значительно менее чувствительным к термоциклированию, чем образец 1. Так, за три цикла охлаждение – нагрев увеличение сопротивления составило лишь 1,6 % (см. рис. 4, б), что, возможно, обусловлено уменьшением напряжений на границах зерен графитового подслоя вследствие исчезновения части дефектов в ходе роста вертикальной составляющей VGN-структуры, которая зарождается в наиболее дефектных зонах нанографитового подслоя [6; 10; 11]. Альтернативным, но, на наш взгляд, менее вероятным объяснением может быть то, что у образца 2 нанографитовый подслой более толстый, что затрудняет формирование разрывов на стадии охлаждения.

Сказанное выше подтверждается экспериментами по измерению температурных зависимостей электросопротивления образцов 1 и 2 для разных значений  $N$ . Во-первых, рис. 5, где приведены норми-

рованные на сопротивление при температуре  $T = 2$  К кривые  $\frac{R(T)}{R_2}$ , указывает на полупроводниковый характер поведения обоих образцов при изменении температуры. Во-вторых, как следует из рис. 5, *a*, детали поведения кривых  $\frac{R(T)}{R_2}$  существенно зависят от количества термоциклирований. Так, при первом охлаждении образца 1 ход кривой  $\frac{R(T)}{R_2}$  имеет явно выраженные скачки, которые, по-видимому, и отражают описанную выше перестройку дефектов и возможные разрывы в этой VGN-структуре. В процессе пятого цикла охлаждение – нагрев (кривая 2) число скачков резко уменьшается и кривая  $\frac{R(T)}{R_2}$  становится более гладкой. Исчезновение скачков с ростом  $N$  на рис. 5, *a*, коррелирует с выходом на насыщение кривой на рис. 4, *a*.

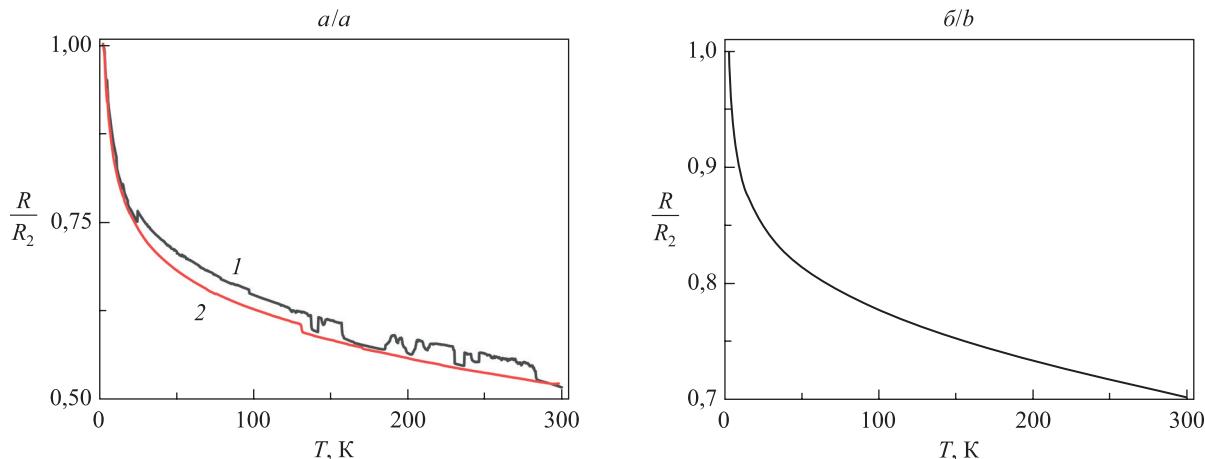


Рис. 5. Температурные зависимости нормированного сопротивления  $\frac{R(T)}{R_2}$  ( $R_2$  – сопротивление при температуре  $T = 2$  К) для образцов 1 (*а*) и 2 (*б*). Кривая 1 соответствует измерению в процессе первого цикла охлаждение – нагрев ( $N = 1$ ), а кривая 2 – в процессе пятого цикла охлаждение – нагрев ( $N = 5$ ). Кривая на рис. 5, *б*, для образца 2 соответствует  $0 \leq N \leq 3$

Fig. 5. Temperature dependences of the normalized resistance  $\frac{R(T)}{R_2}$  ( $R_2$  – resistance at temperature  $T = 2$  K) for samples 1 (*a*) and 2 (*b*). Curve 1 corresponds to the measurement during the first cooling-heating cycle ( $N = 1$ ), and curve 2 – to the measurement during the fifth cooling-heating cycle ( $N = 5$ ). The curve in fig. 5, *b*, for sample 2 corresponds to  $0 \leq N \leq 3$

В случае образца 2 нормированные зависимости  $\frac{R(T)}{R_2}$  при разных  $N$  неразличимы (меньше погрешности измерений), что указывает на большую устойчивость этого образца, по сравнению с образцом 1, к изменению температуры в процессе термоциклирований.

В целом же подобие кривых  $\frac{R(T)}{R_2}$  при разных  $N$  может свидетельствовать о сохранении основных механизмов проводимости обоих образцов после термоциклирования. Указанные механизмы электропереноса будут исследованы в последующих публикациях.

### Заключение

Таким образом, наблюдается увеличение электрического сопротивления тонких углеродных VGN-структур с ростом числа циклов нагрев – охлаждение. Образец толщиной около 20 нм, выращиваемый в течение 20 мин при химическом осаждении из газовой фазы, усиленном микроволновой плазмой (PECVD), демонстрирует увеличение сопротивления более чем на 20 % после четырех циклов охлаждение – нагрев (300 К – 2 К – 300 К) и одной смены атмосферы (гелий – воздух – гелий). Данный эффект связывается с перестройкой дефектов, образовавшихся на границах углеродных зерен, а в случае смены

атмосфера – с пассивированием оборванных (проводящих) связей атмосферными газами. Увеличение времени осаждения до 40 мин приводит к утолщению углеродного слоя до 35 нм и более слабому изменению сопротивления при термоциклировании. Последнее, вероятно, обусловлено уменьшением напряжений на границах зерен графитового подслоя вследствие исчезновения части дефектов в ходе роста вертикальной составляющей VGN-структуры.

## Библиографические ссылки/References

1. Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal'ko V, Novoselov KS, Roche S, Bøggild P, et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*. 2015;7(11):4598–4810. DOI: 10.1039/C4NR01600A.
2. Liu Y, Liu Z, Lew WS, Wang QJ. Temperature dependence of the electrical transport properties in few-layer graphene interconnects. *Nanoscale Research Letters*. 2013;8(1):335. DOI: 10.1186/1556-276X-8-335.
3. Neto AHC, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009;81(1):109–162. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
4. Novoselov KS, McCann E, Morozov SV, Fal'ko VI, Katsnelson MI, Zeitler U, et al. Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene. *Nature Physics*. 2006;2:177–180. DOI: 10.1038/nphys245.
5. Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. *Nature*. 2018;556:43–50. DOI: 10.1038/nature26160.
6. Ghosh S, Ganesan K, Polaki ShR, Ravindran TR, Krishna NG, Kamruddin M, et al. Evolution and defect analysis of vertical graphene nanosheets. *Journal of Raman spectroscopy*. 2014;45(8):642–649. DOI: 10.1002/jrs.4530.
7. Hiramatsu M, Kondo H, Hori M. Graphene nanowalls [Internet]. 2013 March 27 [cited 2020 July 17]. Available from: <https://www.intechopen.com/books/new-progress-on-graphene-research/graphene-nanowalls>. DOI: 10.5772/51528.
8. Behura SK, Mukhopadhyay I, Hirose A, Yang Q, Jani O. Vertically oriented few-layer graphene as an electron field-emitter. *Physica Status Solidi A. Applications and Materials Science*. 2013;210(9):1817–1821. DOI: 10.1002/pssa.201329172.
9. Yue Z, Levchenko I, Kumar Sh, Seo Do, Wang X, Dou Sh, et al. Large networks of vertical multi-layer graphenes with morphology-tunable magnetoresistance. *Nanoscale*. 2013;5(19):9283–9288. DOI: 10.1039/C3NR00550J.
10. Ghosh S, Ganesan K, Polaki SR, Mathews T, Dhara S, Kamruddin M, et al. Influence of substrate on nucleation and growth of vertical graphene nanosheets. *Applied Surface Science*. 2015;349:576–581. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.05.038.
11. Zhao J, Shaygan M, Eckert J, Meyyappan M, Rümmeli MH. A growth mechanism for free-standing vertical graphene. *Nano Letters*. 2014;14(6):3064–3071. DOI: 10.1021/nl501039c.
12. Rajackaité E, Peckus D, Gudaitis R, Andrulevičius M, Tamulevičius T, Volyniuk D, et al. Transient absorption spectroscopy as a promising optical tool for the quality evaluation of graphene layers deposited by microwave plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2020;395:1–14. Article ID: 125887. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125887.

Статья поступила в редакцию 03.08.2020.  
Received by editorial board 03.08.2020.