

05.5

## Джозефсоновская вольт-амперная характеристика композита на основе полистирола и оксида графена

© А.Н. Ионов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург  
E-mail: ionov@tuch.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 января 2015 г.

Обнаружены вольт-амперные характеристики джозефсоновского типа для композита на основе полистирола и внедренного в него диоксида графена с мезоскопическими размерами.

Изучение сотовидной структуры гексагональных колец атомов углерода толщиной не больше одного атомного слоя привело к открытию новых эффектов, которые в перспективе могут иметь большое практическое значение для микроэлектроники [1]. Оказалось, что такой низкоразмерный углеродный материал, который получил название графен, имеет нулевую запрещенную зону и может обладать как полупроводниковыми, так и металлическими характеристиками. Характерной особенностью графена является высокая подвижность носителей тока при комнатной температуре за счет транспорта, близкого к баллистическому. Классическая теория сверхпроводимости отрицает возникновение сверхпроводящих свойств у низкоразмерных структур без их допирования из-за низкой плотности состояний и больших квантовых флуктуаций. Следовательно, в квазидвумерном графене не следует ожидать сверхпроводимости.

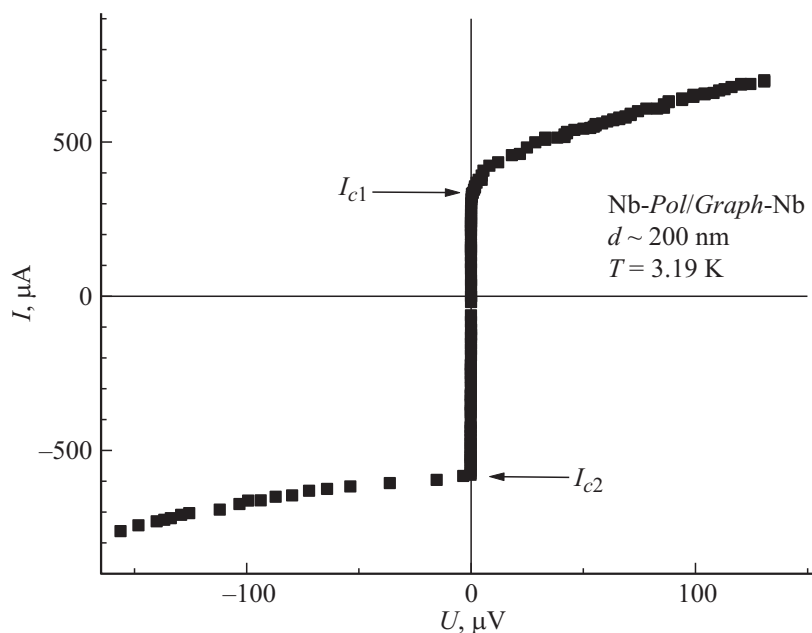
С другой стороны, объемный материал графит может обладать сверхпроводящими свойствами, если в него внедрить щелочные или щелочноземельные металлы. При этом наблюдаемая температура перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c$ ) изменяется от 0.39 К для  $KC_8$  до 11.5 К для  $CaC_6$  [2,3]. Согласно современным представлениям, в результате внедрения в графит щелочных и щелочноземельных металлов происходит расщепление графита на ряд отдельных слоев графена. При этом сверхпроводимость в графеновых слоях возникает вследствие

заполнения зарядом  $\pi^*$ -состояний графена [4–6]. Это указывает на возможность создания сверхпроводящего состояния в допированном графене.

В работе [7] был проведен синтез оксида графена с полистиролом. Полистирол, как известно, является диэлектриком. Оксид графена исходно также является диэлектриком, но в результате химической или термической обработки его можно сделать электрически проводящим [8,9]. Именно электрически проводящий оксид графена использовался при синтезе в работе [7]. В результате синтеза был получен композит, состоящий из полистирола-модификатора 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата и оксида графена (в дальнейшем полимерный композит — ПК), в котором все 3 компонента связаны между собой ковалентными связями, благодаря чему оксид графена должен быть распределен достаточно равномерно в композите. Длина отдельных частиц оксида графена могла достигать более  $8\ \mu\text{m}$ , а поперечные размеры составляли несколько сотен нанометров. При этом частицы оксида графена были ориентированы таким образом, что их длинная ось была параллельна подложке. Расстояние между отдельными частицами оксида графена в ПК было в пределах нескольких десятых долей миллиметра. Основная цель работы [7] состояла в получении максимальной толщин пленки ПК с металлическим типом проводимости. Была получена максимальная толщина ПК около  $6\ \mu\text{m}$ , где наблюдалась металлическая проводимость, не связанная с эффектом протекания по оксиду графена, поскольку частицы оксида графена были разделены между собой полистиролом. Металлическая проводимость объяснялась изменением электронной структуры полистирола при взаимодействии с оксидом графена.

В данной работе была поставлена задача, противоположная работе [7], а именно, исследовалась проводимость ПК по мере уменьшения его толщины с целью получения проводимости отдельных чешуек оксида графена, внедренных в полимерный композит.

Измерения сопротивления проводились двухзондовым методом. С целью исключения сопротивления контактов в качестве последних использовался сверхпроводящий металл Nb ( $T_c = 9.3\ \text{K}$ ). Пленка ПК наносилась на один из металлических электродов диаметром 10 mm методом полива из раствора в толуоле, а второй электрод диаметром 5 mm под небольшим механическим давлением (менее  $1\ \text{kg/cm}^2$ ) контактировал с поверхностью ПК. Толщина пленок ПК варьировалась от нескольких микрон до 100 nm.



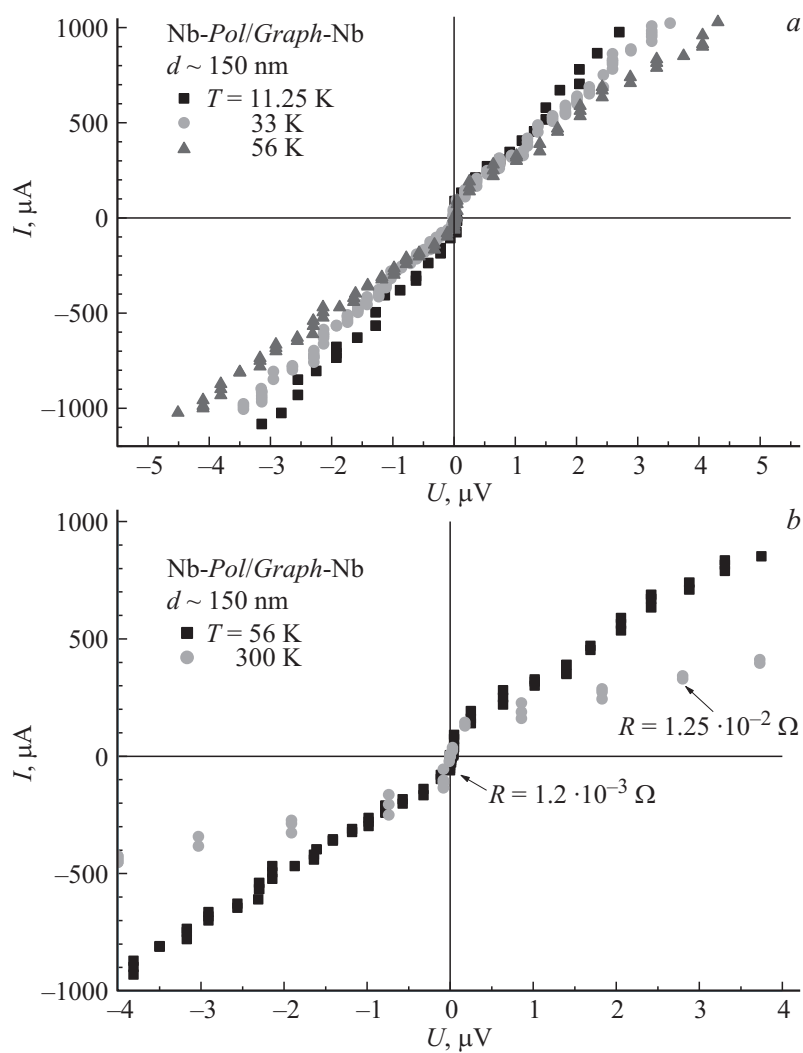
**Рис. 1.** Вольт-амперная характеристика для полимерного композита толщиной около 200 nm при температуре  $T = 3.19 \text{ K}$ . Критический ток  $I_{c1} < I_{c2}$ .

Эксперимент показал, что при толщине ПК больше 500 nm в структурах сверхпроводник–ПК–сверхпроводник наблюдается металлический тип проводимости с конечным сопротивлением при низких температурах, что согласуется с результатом работы [7]. При этом вольт-амперная характеристика (ВАХ) была строго омической в интервале температур от 1.7 до 300 K. С уменьшением толщины пленки до 200–300 nm в структуре сверхпроводник–ПК–сверхпроводник наблюдается джозефсоновская ВАХ, которая, с большой вероятностью, обусловлена проводимостью ГО, внедренного в полистирол (рис. 1). ВАХ имела явно выраженную хиральность. Это проявлялось в том, что критические токи  $I_c$  не совпадали по величине для 2 противоположных направлений тока. Так, например, в нашем случае  $I_{c1} < I_{c2}$ . Здесь необходимо отметить, что эффект хиральности сверхпроводимости ранее наблюдался в допированном графене [10]. Интерес к хиральной

сверхпроводимости сильно возрос в последние годы в связи с появлением теории топологической сверхпроводимости [11].

Однако в нашем случае наиболее интригующим является тот факт, что „джозефсоновская“ ВАХ не исчезает и при  $T \geq T_c$ , т.е. когда электроды переходят из сверхпроводящего в нормальное состояние (рис. 2, *a, b*). Такое поведение ВАХ можно объяснить либо баллистическим транспортом носителей тока, либо эффектом сверхпроводимости ПК при  $I < I_c$ . При  $I > I_c$  как баллистический транспорт, так и сверхпроводимость должны подавляться. В обоих случаях при  $T \geq T_c$  и  $I < I_c$  должно наблюдаться только контактное сопротивление, связанное с сопротивлением растекания  $R \sim \rho/a$  (здесь  $\rho$  — удельное сопротивление нормального металла, а  $a$  — радиус эффективной площади контакта между всеми частицами оксида графена и нормальным металлом) [12]. Принимая во внимание приведенные выше линейные размеры оксида графена, а также то, что при  $T \sim 10$  К удельное сопротивление нормального металла находится в области  $10^{-7} - 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}$ , мы получим оценку контактного сопротивления на уровне  $10^{-5} - 10^{-6} \Omega$ . При токе  $I < I_c \sim 100 \mu\text{A}$  падение напряжения на контакте будет меньше чувствительности наших измерительных приборов. Это объясняет тот факт, что при низких температурах мы не регистрируем падение напряжения при  $I < I_c$  (рис. 2). И только при  $T \gg T_c$ , когда удельное сопротивление нормального металла возрастает до  $10^{-5} - 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ , наклон на ВАХ, связанный с контактным сопротивлением, становится заметным и согласуется по величине с экспериментально наблюдаемым  $R \sim 10^{-3}$  (рис. 2, *b*). При  $I \geq I_c$  наблюдается зависящий от температуры второй наклон. Величина критического тока  $I_c$  находится в интервале  $10^2 - 10^4 \text{ A/cm}^2$ .

Как известно, в планарных структурах сверхпроводник–графен–сверхпроводник была обнаружена наведенная сверхпроводимость при низких температурах ( $T < 1$  К). Однако, вопреки ожиданиям, наведенная сверхпроводимость согласовывалась не с баллистической моделью, а с диффузионной моделью, как в структурах сверхпроводник–нормальный металл–сверхпроводник [13]. Уменьшение длины свободного пробега было связано с флуктуациями потенциала подложки за счет захвата на него заряда. В нашем случае захват заряда также возможен ловушками в полистироле, окружающем оксид графена, за счет эффекта электризации, что может привести к подавлению баллистического транспорта. Тем не менее мы не будем полностью исключать механизм баллистического транспорта в нашем случае.



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики для полимерного композита толщиной около 150 nm при разных температурах (a); величины сопротивления для ВАХ при  $T = 300 \text{ K}$  (b).

Механизм возникновения сверхпроводимости в оксиде графена может быть связан с тем, что он был внедрен в полистирол при его синтезе. При этом образовался композит, где все компоненты жестко связаны между собой ковалентными связями. В полимерном композите отдельные частицы оксида графена будут подвержены различному по величине деформационному напряжению из-за разных температурных коэффициентов расширения полистирола и оксида графена. Согласно теоретической работе [14], флуктуирующие деформационные напряжения могут радикально изменить электронную плотность состояний в областях с мезоскопическими размерами и привести к экспоненциальному росту критической температуры  $T_c$ . На перспективность этой модели указывает тот факт, что в недопированных одностенных и многостенных углеродных нанотрубках была обнаружена сверхпроводимость с  $T_c > 10$  К [15,16]. Углеродные нанотрубки можно рассматривать как свернутые графеновые листы, в которых в результате свертывания возникли сильные механические напряжения. Кроме того, в тех экспериментах, где недопированный графен использовался в качестве наполнителя в полимере, т.е. без образования ковалентных связей, эффекты сверхпроводимости не наблюдались.

Таким образом, в композите на основе полистирола с внедренным в него оксидом графена с мезоскопическими размерами обнаружены джозефсоновские ВАХ, которые в структурах сверхпроводник–композит–сверхпроводник несомненно можно интерпретировать как проявление эффектов сверхпроводимости, а в структурах нормальный металл–композит–нормальный металл — как эффект сверхпроводимости или баллистический транспорт.

В заключение выражаю благодарность М.Н. Николаевой за предоставление образцов полимерного композита, а также Л.Н. Ионову и В.М. Сарыгиной за помощь в работе.

## Список литературы

- [1] Geim A.K., Novoselov K.S. // Nat. Mater. 2007. V. 6. P. 183–191 .
- [2] Hannay N.B., Geballe T.H., Matthias B.T., Andres K., Schmidt P., MacNair D. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 14. P. 225–226.
- [3] Weller T.E., Ellerby M., Saxena S.S., Smith R.P., Skipper N.T. // Nat. Phys. V. 2005. N 1. P. 39–41.

- [4] Csányi G., Littlewood P.B., Nevidomskyy A.H., Pickard C.J., Simons B.D. // *Nat. Phys.* V. 2005. N 1. P. 42–45.
- [5] Calandra M., Mauri F. // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. N 161 406(R).
- [6] Pan Z.-H., Camacho J., Upton M.H., Fedorov A.V., Howard C.A., Ellerby M., Valla T. // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. P. 187 002(1–4).
- [7] Николаева М.Н., Бугров А.Н., Ананьева Т.Д., Дидейкин А.Т. // *Журнал прикладной химии.* 2014. Т. 87. В. 8. С. 1172–1177.
- [8] Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. // *Nature.* 2006. V. 442. P. 282–288.
- [9] Алексенский А.Е., Брунков П.Н., Дидейкин А.Т. // *ЖТФ.* 2013. Т. 83. В. 11. С. 67–71.
- [10] Nandkishore R., Levitov L.S., Chubukov A.V. // *Nat. Phys.* 2012. V. 8. P. 158–163.
- [11] Cheng M., Sun K., Galitski V., Das Sarma S. // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 024 504.
- [12] Wexler A. // *Proc. Phys. Soc. London.* 1966. V. 89. N 566. P. 927–930.
- [13] Du X., Skachko I., Eva Y., Andrei E.Y. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 184507 (1–5).
- [14] Uchoa B., Barlas Y. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111. P. 046 604 (1–5).
- [15] Tang Z.K., Zhang L., Wang N., Zhang X.X., Wen G.H., Li G.D., Wang J.N., Chan C.T., Sheng P. // *Science.* 2001. V. 292. P. 2462–2465.
- [16] Takesue I., Haruyama J., Kobayashi N., Chiashi S., Maruyama S., Sugai T., Shinohara H. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 057 001 (1–4).