

Изменение электропроводности стекла, кварца и пленок Au, C, MoS₂ под влиянием непрерывной инжекции протонов

Г. С. Бурханов, С. А. Лаченков, М. А. Кононов, А. У. Башлаков, В. М. Кириллова, В. В. Сдобырев

Исследовано изменение электропроводности широкого круга материалов с различным кристаллохимическим типом и электрофизическими свойствами (кварца, стекла, дисульфида молибдена, графита, золота) в условиях непрерывной инжекции протонов. Пленочные образцы слоистых соединений MoS₂ и графита получены на шероховатых поверхностях стекла или кварца методом механического втирания порошка. Пленки из золота сформированы на стеклянных подложках магнетронным распылением золотой мишени. Для создания непрерывного потока протонов, инжектируемых в исследуемый образец, использовали стационарный ионный источник с холодным катодом и магнитным полем, формирующим ионный пучок относительно небольшой интенсивности. Сила тока в ионном пучке составляла до 1,2 мА, давление водорода в камере — $\sim 10^{-2}$ Па, энергия ионов водорода — от 1 до 4 кэВ. Показано, что в условиях непрерывной инжекции протонов электропроводность тонких пленок со слоистой структурой (MoS₂ и графита) резко возрастает на 4 – 5 порядков. Этот эффект усиливается при понижении температуры от ~ 293 до ~ 77 К, а также при увеличении количества подводимых к образцу зарядов. В случае непрерывной инжекции протонов в массивные диэлектрики (стекло, кварц) и тонкие пленки золота заметного изменения электропроводности не обнаружено.

Ключевые слова: электропроводность, ионный источник, инжекция протонов, тонкие пленки, слоистая структура.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-10-37-46

Введение

Известно, что существует ряд химических соединений со слоистой структурой, у которых наряду с сильной ионно-ковалентной связью в пределах слоев действуют слабые межслойные Ван-дер-Ваальсовы силы. Электрофизические свойства таких соединений можно существенно изменить интеркалированием, то есть введением атомов металла (например, одновалентного Li, Na и др.) в их межслойное пространство [1, 2]. К соединениям такого типа относят MoS₂ и графит. Так при интеркалировании лития в полупроводник MoS₂ он становится сверхпроводником с критической температурой $T_c \sim 4$ К [3], а у графита после такой процедуры существенно повышается электропроводность [4]. Таким образом, интеркалирование может радикально изменить электрофизические

свойства соединений со слоистой структурой и открыть новые возможности для их практического использования.

Еще большие возможности открываются при использовании слоистых соединений MoS₂ и графита в виде тонких пленок или даже отдельных атомных слоев. Так графен (монослой графита) — сегодня один из наиболее изучаемых объектов [5 – 7].

Тонкие пленки MoS₂ в настоящее время оказались весьма востребованы и находят применение в качестве элементной базы электроники и радиотехники [8], пьезодатчиков и биосенсоров [9,10], фото- и электрокатализаторов реакции выделения водорода для создания новых источников энергии [11] и др.

В статье [12] показано, что в случае электростатического допирования пленки MoS₂ электронами

при достижении некоторой оптимальной величины электрических зарядов возникает сверхпроводимость с $T_K \sim 10,5$ К (напомним, что интеркалирование массивного MoS_2 дает $T_K \sim 4$ К).

Аналогичная ситуация наблюдалась в случае сверхпроводника со слоистой структурой FeSe. Критическая температура массивного образца FeSe ~ 8 К, после процесса интеркалирования она повышается до 30 – 46 К [13], а у тонкой пленки FeSe, которая допируется электрическими зарядами подложки из SrTiO_3 , $T_K \sim 100$ К [14, 15].

На примере MoS_2 и FeSe можно сделать вывод, что допирование электрическими зарядами соединений со слоистой структурой — более эффективный способ изменения их электрофизических свойств, чем интеркалирование.

В [16] нами было выполнено интеркалирование массивного MoS_2 (в виде мелкого поликристаллического порошка) водородом с целью уменьшения его удельного электросопротивления. Однако вопреки ожидаемому результату, электросопротивление образца MoS_2 возросло, а не уменьшилось. Поэтому было целесообразно перейти от интеркалирования водородом массивного MoS_2 к допированию протонами (ионами водорода) тонкопленочного MoS_2 , инжектируя их в образец непрерывно в процессе измерения. В [17] при использовании тонкой пленки MoS_2 и ионного источника нами получен существенный рост электропроводности образца.

В твердых телах носителями электрического тока обычно являются электроны, за исключением случая со льдом [18], у которого в этом качестве могут выступать протоны. Хорошо известно, что протоны, также, как и электроны, являются фермионами, но с положительным зарядом и большей массой (в 1836 раз). Не исключено, что при допировании MoS_2 протонами может возникнуть связанное состояние по типу Куперовских пар, как в обычном классическом сверхпроводнике, но не между электронами, а протонами. Вот почему инжектирование протонов в MoS_2 и исследование его электрофизических свойств представлялось очень важным.

Цель настоящей работы — исследование особенностей и установление закономерностей изменения электрических свойств материалов с различным типом электропроводности в условиях непрерывной инжекции протонов (при различных режимах работы ионного источника).

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны слоистые тонкие пленки полупроводника

MoS_2 и полуметалла графита, диэлектрики (стекло, кварц) и тонкие металлические пленки золота.

Для создания непрерывного потока протонов, инжектируемых в исследуемый образец, использовали стационарный ионный источник (ИИ) с холодным катодом и магнитным полем, формирующим ионный пучок относительно небольшой интенсивности, аналогичный тому, что был использован в работе [17]. Сила тока в ионном пучке составляла от 0,2 до 1,2 мА, давление водорода в камере — $(1 - 3) \cdot 10^{-2}$ Па, ионизация водородного пучка — ~ 80 %. В зависимости от условий эксперимента энергия ионов водорода составляла от 1000 до 4000 эВ. Диаметр зоны воздействия облучения — ~ 35 мм. Температура образца в процессе измерения была такая, как температура массивного пода, на котором он располагался — комнатная (~ 293 К) или жидкого азота (~ 77 К). Общий вид

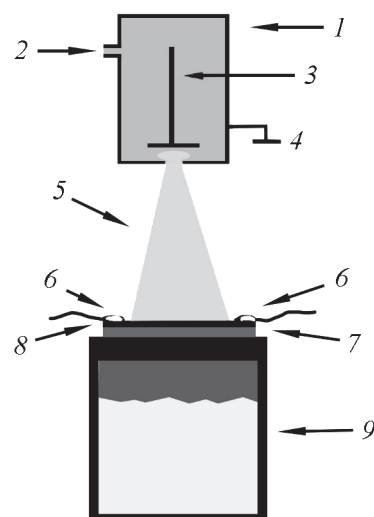


Рис. 1. Принципиальная схема установки для создания непрерывного потока протонов: 1 — ионный источник; 2 — подача водорода (H_2); 3 — высокое напряжение на ионном источнике; 4 — заземление; 5 — поток ионов H^+ ; 6 — медные проводники, подклеенные к контактным серебряным полоскам; 7 — стеклянная подложка; 8 — пленка MoS_2 ; 9 — узел охлаждения жидким азотом (N_2).

Fig. 1. Schematic diagram of the installation for creating continuous flow of protons: 1 — ion source; 2 — hydrogen supply (H_2); 3 — high voltage at the ion source; 4 — grounding; 5 — H^+ ion flow; 6 — copper conductors glued to the contact silver strips; 7 — glass substrate; 8 — MoS_2 film; 9 — sample cooling unit with liquid nitrogen (N_2).

установки для создания непрерывного потока протонов, инжектируемых в исследуемый образец, представлен на рис. 1. Тонкие пленки из слоистого кристаллического соединения MoS_2 (или графита) были получены на поверхности шлифованных подложек $30 \times 40 \text{ мм}^2$ из диэлектриков (стекла или кварца) механическим втиранием порошка. Шероховатость поверхности подложки $\sim 2 - 3 \text{ мкм}$. Для нанесения пленки на шероховатую поверхность подложки был использован специальный тампон из мягкой ткани. На поверхности пластины из стекла (или кварца) формировалась тонкая пленка из слоистого соединения.

Хорошо известно, что на воздухе MoS_2 окисляется при температуре $\sim 400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Дисульфид молибдена является твердым смазывающим веществом, стабильным вплоть до температур $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ в окислительных средах [19]. Это позволяло считать, что пленки MoS_2 достаточно стабильны и не окисляются в процессе изготовления. Специального исследования структуры пленок и их химического состояния в данной работе не проводили.

Для создания электрических контактов на внешнюю поверхность пленок MoS_2 напыляли две полоски из серебра шириной $\sim 5 \text{ мм}$, к которым подклеивали (специальным токопроводящим серебряным клеем) тонкие токоподводящие провода (рис. 1). Токоподводящие полоски из серебра обеспечивали хороший электрический контакт с поверхностью образца. Ввиду того, что электропроводность исследуемых пленок было велико ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ Ом}$), электропроводностью контактов, связанных с границей полупроводник – металл, можно пренебречь.

При исследовании электропроводности стекла и кварца были вырезаны образцы размером $30 \times 40 \text{ мм}^2$ толщиной от 1 до 3 мм. На поверхность таких образцов методом магнетронного напыления были нанесены две тонкие полоски из серебра, к которым приклеивали токоподводящие провода.

Для получения тонких пленок золота толщиной 40 – 80 нм применяли установку с магнетронным распылением золотой мишени. Использовали магнетрон с Au-мишенью диаметром 50 мм и толщиной 2 мм. Контроль толщины напыляемой пленки осуществлялся лазерной системой, собранной по схеме Кречмана на основе эффекта НПВО (нарушения полного внутреннего отражения). Система контроля также позволяла автоматически управлять, регистрировать и сохранять результаты изменения параметров пленки в течение всего процесса напыления. Более подробно методика эксперимента приведена в [20].

Исходные образцы с электропроводностью свыше 10^6 Ом были измерены тераомметром Е6-13 (с ошибкой $\sim 3 - 10 \%$), а с низким электропроводностью $\sim 10 \text{ Ом}$ — мультиметром В7-38 (с ошибкой $\sim 8 - 15 \%$).

Для точной оценки величины электропроводности изначально высокоомных ($\sim 10^{10} - 10^{11} \text{ Ом}$) пленочных образцов в процессе непрерывной инжекции протонов была использована специальная компенсационная схема, которая учитывала возникновение “паразитной” электродвижущей силы (ЭДС). Эта схема была аналогична описанной в [17], отвечала задачам данной работы и позволяла фиксировать электропроводность от 10^5 до 10^7 Ом с ошибкой $\sim 30 - 35 \%$.

Величина электропроводности низкоомных пленочных образцов с $R \sim 10 \text{ Ом}$ в процессе непрерывной инжекции протонов рассчитывали по закону Ома (сила тока $\sim 1 \text{ мА}$). Для исключения влияния “паразитной” ЭДС измерения проводили в двух различных направлениях внешней ЭДС (ошибка эксперимента $\sim 15 \%$).

Результаты эксперимента

Результаты исследования электропроводности образцов из стекла и кварца при непрерывной инжекции протонов представлены в табл. 1. Измерения проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота ($\sim 77 \text{ К}$). Сила тока ионного источника $\sim 1,2 \text{ мА}$ при величине ускоряющего напряжения от 1000 до 4000 В. Было установлено, что при непрерывной инжекции протонов в образцы их электропроводность оставалось выше 10^7 Ом (табл. 1).

Для исследования электропроводности тонких пленок золота были выбраны два образца: с $R = 16,08 \text{ Ом}$ (толщиной 58 нм) и $R = 3,6 \text{ Ом}$, который имел толщину $\sim 300 \text{ нм}$. Измерения проводили при температурах: ~ 293 и $\sim 77 \text{ К}$ в условиях непрерывной инжекции протонов при силе тока ионного источника $\sim 1,6 \text{ мА}$ и величине ускоряющего напряжения от 1000 до 4000 В. Было установлено, что у всех тонких золотых пленок в условиях непрерывной инжекции протонов отсутствовало заметное изменение электропроводности.

В табл. 1 приведены результаты исследования тонких пленок MoS_2 , сформированных на подложках из шероховатого стекла. Условия приготовления пленок были одинаковы, за исключением таких факторов, как давление на тампон, скорость перемещения тампона, влажность воздуха и пр. Эти факторы могли оказывать влияние на структурное

Электросопротивление образцов при воздействии низкоэнергетическими протонами

Table 1

Electrical resistance of samples exposed by low-energy protons.

№	Материал	Электросопротивление, R, Ом			
		исходный	в процессе воздействия протонов		после воздействия протонов при 293 К
			293 К	77 К	
1	Кварц	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$	$> 10^7$	$> 10^7$	$> 2 \cdot 10^{14}$
2	Стекло	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$	$> 10^7$	$> 10^7$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$
3	MoS ₂ на стекле	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^6$	$(3 \pm 1) \cdot 10^5$	—
4	MoS ₂ на стекле	$(7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^6$	—	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$
5	MoS ₂ на стекле	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^6$	$(3 \pm 1) \cdot 10^6$	
6	MoS ₂ на стекле	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^6$	$(3 \pm 1) \cdot 10^6$	

и химическое состояние поверхности создаваемых пленок [21]. Вследствие этого характеристики 4-х образцов из дисульфида молибдена (табл. 1) немного различались. Также было сложно контролировать толщину создаваемых пленок дисульфида молибдена. Поэтому разумно говорить о некоторой “эффективной” толщине пленок, которая обратно пропорциональна их электрическому сопротивлению, измеренному до воздействия протонов. Это справедливо и для углеродных пленок.

В настоящей работе были использованы протоны с низкой энергией (~ 1 – 4 кэВ), что позволило воздействовать на материалы без разрушения их упорядоченной кристаллической структуры. Рентгеновские исследования на “массивных” MoS₂ после воздействия протонами не выявили заметного изменения фазового состава исследованных объектов. Незначительное изменение массы образцов было зафиксировано, но не в сторону ее уменьшения, а увеличения, что связано с вхождением водорода в соединение [16]. У пленочных образцов MoS₂ после воздействия протонами следов свободной серы и молибдена также не было обнаружено.

В условиях непрерывной инжекции протонов (сила тока ионного источника составляла ~ 0,2 мА) величина электросопротивления у пленочных образцов (табл. 1) уменьшается на 4 порядка при комнатной температуре (~ 293 К) и еще на порядок — при охлаждении образца до ~ 77 К. Установлено также, что вне зависимости от исходного значения величина электросопротивления исследуемого образца MoS₂ (табл. 1) в процессе инжекции протонов примерно одинакова и составляет ~ $(3 - 6) \cdot 10^6$ Ом.

Оказалось, что после воздействия протонами на пленочные образцы MoS₂ их электросопротивление менялось в сторону увеличения (табл. 1, образец 4). Это может быть связано с тем, что по-

верхностные слои образца захватывали водород. Аналогичная ситуация, но для “массивного” MoS₂, наблюдалась в работе [16].

Отметим, что “массивные” образцы MoS₂, которые были объектом исследования в работе [16], принципиально отличались от пленочных образцов, использованных в данной работе. “Массивный” дисульфид молибдена был в виде мелкого поликристаллического порошка, и именно в такой образец (в виде порошка) мы интеркалировали водород, используя ионный источник. Его электрические характеристики были измерены до и после воздействия протонов, а не в процессе непрерывной инжекции протонов, как в настоящей работе с пленочными MoS₂ образцами.

Результаты исследования электросопротивления графитовых пленок, сформированных на шероховатых поверхностях пластин из кварцевого стекла, в процессе непрерывной инжекции протонов (величина силы тока ионного источника ~ 0,2 мА) при комнатной и температуре жидкого

Таблица 2

Электросопротивление пленок из графита разной толщины на кварцевой подложке при одинаковой силе тока ионного источника ~ 0,2 мА

Table 2

Electrical resistance of graphite films with different thickness on quartz substrate under the same current strength of the ion source ~ 0,2 mA

№	Электросопротивление образца, Ом		
	Исходный	В процессе воздействия протонов	
		293 К	77 К
1	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^9$	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^7$	$(6,0 \pm 1,5) \cdot 10^6$
2	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^8$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(5,0 \pm 1,5) \cdot 10^6$
3	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^7$	$(9 \pm 2) \cdot 10^6$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^6$

азота (~ 77 K), представлены в табл. 2. В этом случае электросопротивление пленок понижалось до $\sim 10^7$ Ом (при ~ 293 K) и еще от 2 до 10 раз при достижении температуры (~ 77 K), причем эти изменения практически не зависели от электросопротивления исходного образца.

Обсуждение результатов

Из результатов эксперимента можно сделать вывод, что не все материалы в условиях непрерывной инжекции протонов меняют электропроводность. Ниже представлены условия повышения электропроводности образца при непрерывной инжекции в него протонов.

1. Протоны должны проникнуть на некоторую глубину в образец. При энергиях порядка 1 МэВ глубина проникновения может составлять $\sim 0,01 - 10$ мкм. Учитывая, что в выполненных экспериментах энергия протонов ~ 1 кэВ, можно предположить, что в данном случае глубина проникновения составляет от 0,01 мкм до нескольких атомных слоев или сотен атомных слоев в зависимости от конкретного материала. Не исключено, что в некоторых случаях протоны могут вовсе не проникать в образец, отражаясь от его поверхности.

2. Концентрация инжектируемых протонов в поверхностный слой пленки должна превышать концентрацию исходных свободных зарядов.

3. Электрические заряды, прошедшие в поверхностный слой пленки, должны иметь возможность направленного дрейфа вдоль поверхности образца.

4. Поскольку электропроводность (σ) пропорциональна $n \cdot \lambda$, где n — концентрация свободных носителей, λ — длина свободного пробега зарядов, то для ее реализации в процессе непрерывной инжекции протонов необходимы достаточная концентрация положительных носителей и достаточная длина свободного пробега.

Выполненный эксперимент показал (табл. 1), что пластины из стекла и кварца в процессе непрерывной инжекции протонов сохраняли высокое электросопротивление — выше 10^7 Ом (но могло стать ниже исходного значения $\sim 10^{11}$ Ом) как при комнатной температуре (293 K), так и при температуре жидкого азота (77 K). Это может говорить о невыполнении выше сформулированных условий: протоны не проникали внутрь образца в значительном количестве; протоны не могли осуществлять дрейф вдоль поверхности образца. Не исключено, что оба эти условия были нарушены одновременно.

У образцов тонких золотых пленок в условиях непрерывной инжекции протонов также отсутствует заметное изменение электросопротивления. Однако нет оснований считать, что все протоны, которые достигают поверхности золотой пленки, претерпевают отражение. Очевидно, что частично они проникают в тонкий слой золотой пленки на глубину сотен или десятков атомных слоев. Эти протоны могут быть нейтрализованы до атомов свободными электронами в тонком слое пленки. В таком случае вклада в электропроводность они не дадут, но и концентрация свободных электронов тоже изменится незначительно.

Повышение электропроводности MoS_2 (табл. 1) в процессе непрерывной инжекции протонов с учетом выше сформулированных условий означает следующее: протоны проникли в поверхностный слой образца на глубину $\sim 10^{-6}$ м или на меньшую глубину; в поверхностном слое образца возникали дополнительные некомпенсированные носители; носители электрического тока имели возможность направленного дрейфа.

Концентрация носителей (электронов) в полупроводниковых нанопленках MoS_2 согласно [22] составляет $10^{19} - 10^{20}$ см $^{-3}$. Исходя из увеличения электропроводности образца, можно предположить, что при инжекции протонов концентрация носителей в поверхностном слое полупроводникового MoS_2 повысится на несколько порядков.

По-видимому, слоистая структура MoS_2 способствует как проникновению протонов в поверхностный слой пленок, так и их дальнейшему движению вдоль поверхности образца. В пользу этого утверждения свидетельствуют результаты работ [16, 23], в которых было показано, что атомы водорода могут проникать в межслойное пространство слоистых соединений таких как MoS_2 , InSe и GaSe . Новые заряды, которые возникают в поверхностном слое MoS_2 при инжекции протонов, могут двигаться по этим межслойным пространствам, и длина свободного пробега λ может существенно возрастать, а это должно вызвать увеличение электропроводности.

Из табл. 1 следует, что в условиях непрерывной инжекции протонов электросопротивление MoS_2 может понизиться на порядок при охлаждении от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Такой температурный ход электросопротивления характерен для материалов с металлическим типом проводимости. Установленное для MoS_2 отношение $\rho_{(297\text{ K})}/\rho_{(77\text{ K})} \approx 10$ также характерно для металлов (например, таких как медь и алюминий [21]).

Пленку MoS_2 в условиях непрерывной инжекции протонов можно рассматривать как “сэндвич”, у которого два слоя — верхний и нижний. Толщина верхнего слоя определяется глубиной проникновения протонов, тогда как в нижний слой они не проникают. Поскольку у MoS_2 удельное электросопротивление $\sim 10^5$ Ом·м, то нижний слой “сэндвича” по отношению к верхнему является практически “изолятором”, то есть он не может шунтировать верхний слой. Согласно данным табл. 1, независимо от исходной величины электросопротивления образца MoS_2 в процессе инжекции протонов примерно одинаково и составляет $\sim (3 - 6) \cdot 10^6$ Ом. Это свидетельствует о том, что за изменение электропроводности пленочных образцов MoS_2 отвечает только тонкий поверхностный слой, в который инжектируются протоны.

Графит, как и MoS_2 , имеет слоистую структуру, а поведение его электропроводности в процессе непрерывной инжекции протонов (табл. 2) во многом аналогично тому, что наблюдалось в случае MoS_2 (табл. 1). С этой точки зрения, условия повышения электропроводности, сформулированные для полупроводникового MoS_2 , в основном справедливы и для графита.

У графита есть свои особенности. Дело в том, что слоистая структура графита оказывает влияние на его электропроводность: в направлении, параллельном слоям, она металлического типа; в направлении, перпендикулярном им — полупроводникового. Удельное электросопротивление графита в “массивном” состоянии составляет $\sim 8 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [24], а золота — $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [25], то есть они различаются на 1–2 порядка. В свою очередь, удельное электросопротивление пленок из золота — $\sim 9,3 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, что примерно в 40 раз превышает эту величину у массивного образца золота.

При формировании тонкой пленки графита по использованной методике чешуйки графита могут перекрываться и при этом иметь различные кристаллографические направления. В результате электросопротивление тонкой пленки графита может иметь очень большую величину. В работе [26] приведены данные по пленкам из графита, удельное сопротивление которых $\sim 10^8$ Ом·см ($\sim 10^6$ Ом·м), что примерно на 12 порядков выше, чем удельное электросопротивление пленок из золота.

В исследуемых графитовых пленках с электросопротивлением в диапазоне от 10^9 до 10^7 Ом (табл. 2) их толщина менялась примерно в 100 раз. Сравнительную оценку толщин графитовых пленок проводили с учетом их электросопротивления.

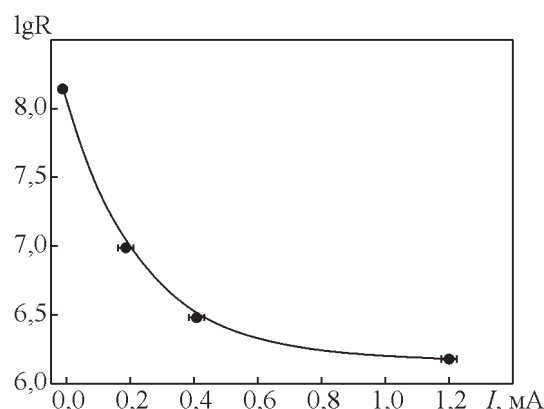


Рис. 2. Зависимость электросопротивления пленки графита при ~ 293 К от силы тока ионного источника.

Fig. 2. Dependence of the electrical resistance of graphite film at ~ 293 K on the current strength of the ion source.

Электросопротивление пленки (R) можно выразить известной формулой: $R = \rho \cdot L/S$, где ρ — удельное электросопротивление, L — длина пленки; $S = a \cdot d$ (a — ширина, d — толщина пленки). Если предположить, что ρ слабо зависит от толщины пленки, то R и d связаны обратно пропорциональной зависимостью.

Из табл. 2 следует, что электросопротивление графитовых пленок понижалось до величины $\sim 10^7$ Ом (при ~ 293 К) и еще от 2 до 10 раз при достижении температуры (~ 77 К), причем эти изменения практически не зависели от электросопротивления исходного образца. Это свидетельствует о том, что у всех исследованных пленок “работает” только тонкий поверхностный слой, а от самой толщины пленки практически ничего не зависит. В таком случае ее электросопротивление определяется просто числом протонов, поставляемых в образец в процессе инжекции. В пользу этого свидетельствует установленная зависимость электросопротивления (R) пленки графита при ($T \sim 293$ К) в условиях непрерывной инжекции в нее протонов от величины силы тока ионного источника (рис. 2). Из рис. 2 следует, что величина (R) уменьшается с увеличением силы тока ионного источника. Это можно объяснить тем, что число носителей электрического тока в образце растет по мере повышения числа инжектируемых протонов.

Таким образом, вне зависимости от электросопротивления исходного графитового образца его электросопротивление в процессе непрерывной инжекции протонов было практически одинаковым.

наковым, то есть, как и в случае пленок MoS_2 , “работал” только тонкий поверхностный слой, в который проникали протоны. Анализ полученных результатов позволяет предположить, что слоистая структура MoS_2 и графита играет особую роль в повышении электропроводности пленочных образцов при непрерывной инжекции их протонами с низкой энергией ($\sim 1 - 4$ кэВ). Важно, что при таких условиях не происходит разрушения кристаллической структуры исследуемых объектов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что тонкопленочные слоистые соединения — полупроводник (MoS_2) и полуметалл (C) в процессе непрерывной инжекции протонами приобретают новые свойства и становятся аналогами металлов. На примере этих соединений продемонстрирована принципиальная возможность существования электропроводности по типу металлической, не только на электронах, но и на протонах. Это может быть важно в тех случаях, когда для достижения определенных эффектов в качестве носителей электрического тока требуются тяжелые фермионы (протоны), например в области создания новых сверхпроводящих материалов.

Выводы

Показано, что в условиях непрерывной инжекции низкоэнергетическими протонами ($\sim 1 - 4$ кэВ) электропроводность тонких пленок со слоистой структурой MoS_2 и графита резко возрастает, на 4 – 5 порядков. Такой эффект отсутствует в случае массивных диэлектриков (стекло, кварц) и тонких пленок золота.

Установлено, что инжектируемые протоны проникают только в тонкий поверхностный слой пленок MoS_2 и графита, причем слоистая структура соединений способствует направленному движению электрических зарядов.

Обнаружено, что в условиях непрерывной инжекции протонов электропроводность пленок MoS_2 и графита возрастает с понижением температуры от ~ 293 до ~ 77 К, а также при увеличении количества подводимых к образцу зарядов.

Работа выполнялась в рамках государственного задания № 075-00328-21-00 на 2021 год.

Литература

- Gamble F.R., Disalvo F.J., Klemm R.A., Geballe T.H. Superconductivity in layered structure organometallic crystals. *Science*, 1970, vol. 168, iss. 3931, pp. 568 – 570.
- Ying T. P., Chen X. L., Wang G., et al. Superconducting Phases in Potassium-Intercalated Iron Selenides. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, vol. 135, no. 8, pp. 2951 – 2954. doi: 10.1021/ja312705x.
- Булаевский Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений. *УФН*, 1975, т. 116, вып. 3, с. 449 – 493.
- Новиков Ю.Н., Вольпин М.Е. Слоистые соединения графита со щелочными металлами. *Успехи Химии*, 1971, т. 40, вып. 9, с. 1568 – 1591.
- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, vol. 306, pp. 666 – 669.
- Гейм А.К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену. *УФН*, 2011, т. 181, № 12, с. 1284 – 1298.
- Новосёлов К.С. Графен: материалы Флатландии. *УФН*, 2011, т. 181, № 12, с. 1299 – 1311.
- Беликов А.И., Пью Ч.З. Перспективы применения тонких пленок MoS_2 в области нанозлектроники. *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*, 2016, т. 16, № 2, с. 12 – 16.
- Wenzhuo Wu, Lei Wang, Yilei Li, et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS_2 for energy conversion and piezotronics. *Nature*, 2014, vol. 514, pp. 470 – 474.
- Jian Z.O., Adam F C., Yichao W., et al. Ion-driven photoluminescence modulation of quasi-two-dimensional MoS_2 nanoflakes for applications in biological systems. *Nano Lett.*, 2014. vol. 14, no. 2, pp. 857 – 863.
- Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I., Rubinkovskaya O.V., Fominski D.V., Soloviev A.A. Electrophysical and photo-electrocatalytic properties of MoS_2 nanofilms. *Phys. Atom. Nuclei*, 2020, vol. 83, pp. 1529 – 1532.
- Ye J.T., Zhang Y.J., Akashi R., Bahramy M.S., Arita R., Iwasa Y. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science*, 2012, vol. 338, pp. 1193 – 1196.
- Ying T.P., Chen X.L., Wang G., Jin S.F. et al. Observation superconductivity at 30 ~ 46 K in $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (A = Li, Na, Ba, Sr, Ca, Yb, and Eu). *Scientific Reports*, 2012, 2, art. 426, doi: 10.1038 / srep00426.
- Ge J.F., Liu Z.L., Liu C. et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO_3 . *Nature Mater.*, 2015, vol. 14, pp. 285 – 289.
- Shiogai J., Ito Y., Mitsuhashi T. et al. Electric-field-induced superconductivity in electrochemically etched ultrathin FeSe films on SrTiO_3 and MgO. *Nature Phys.* 2016, vol. 12, pp. 42 – 46.
- Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Кононов М.А., Власенко В.А., Михайлова А.Б., Кореновский Н.Л. Интеркалирование водородом веществ со слоистой кристаллической структурой FeSe и MoS_2 . *Перспективные материалы*, 2017, № 1, с. 54 – 60.
- Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Кононов М.А. Гигантский рост электропроводности высокоомного пленочного полупроводника MoS_2 при непрерывной

- инжекции его протонами. ДАН, 2018, т. 481, № 2, с. 1 – 4.
18. Тонконогов М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация. УФН, 1998, т. 168, № 1 с. 29 – 54.
 19. Моргунов А.П., Масагин В.Б., Деркач В.В., Матвеев Н.А. Исследование Физико-механических свойств и структуры слоистых смазок. Динамика систем, механизмов и машин, 2016, № 1, с. 200 – 207.
 20. Валянский С.И., Виноградов С.В., Кононов М.А., Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Деметьев В.А. Устройство для измерения толщины и диэлектрической проницаемости тонких пленок. Патент №2694167. Опубликовано: 2019.07.09.
 21. Goikhman A., Fominski D., Gritskovich M., Romanov R., Fominski V., Smirnov N. Features of pulsed laser ablation of MoS₂ and MoSe₂ targets and their influence on the tribological properties of the deposited low friction films. J. Phys.: Conf. Ser., 2020, vol. 1686, art. 012044, doi:10.1088/1742-6596/1686/1/012044.
 22. Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I., Rubinkovskaya O.V., Fominski D.V., Soloviev A.A. Electrophysical and photo-electrocatalytic properties of MoS₂ nanofilms. Phys. Atom. Nuclei, 2020, vol. 83, no. 11, pp. 1529 – 1532, doi: 10.1134/S1063778820090094.
 23. Zhirko Yu.I., Zharkov I.P., Kovalyuk Z.D., Pylja M.M., Boledzyuk V.B. On Wannier exciton 2D localization in hydrogen intercalated InSe and GaSe layered semiconductor crystals. Semiconductor physics quantum electronics and optoelectronics. 2004, vol. 7, no. 4, pp. 412 – 418.
 24. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1990, 336 с.
 25. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела, т.1, М.: Мир, 1979, 399 с.
 26. Завидовский И.А., Стрелецкий О.А. Ницак О.Ю. и др. Удельное электросопротивление тонких углеродных пленок с различной долей sp-связей. Журнал технической физики. 2020. т. 90, вып. 1, с. 149 – 154.
 4. Novikov Yu. N., Vol'pin M.E. Sloistye soedineniya grafita so shchelochnymi metallami [Layered graphite compounds with alkali metals]. *Uspekhi Khimii — Russian Chemical Reviews*, 1971, vol. 40, no. 9, pp. 1568 – 1591.
 5. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, vol. 306, pp. 666 – 669.
 6. Gejm A.K. Sluchajnye bluzhdaniya: nepredskazuemyj put' k grafenu [Random walks: an unpredictable path to graphene]. *Uspehi Fizicheskikh Nauk — Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2011, vol. 181, no. 12, pp. 1284 – 1298.
 7. Novosyolov K.S. Grafen: materialy Flatlandii [Graphene: materials of Flatland]. *Uspehi Fizicheskikh Nauk — Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 2011, vol. 181, no. 12, pp. 1299 – 1311.
 8. Belikov A.I., P'о Ch.Z. Perspektivy primeneniya tonkih plenok MoS₂ v oblasti nanoelektroniki [Prospects for the application of MoS₂ thin films in the field of nanoelectronics]. *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya — Fundamental problems of radio-electronic instrumentation*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 12 – 16.
 9. Wenzhuo Wu, Lei Wang, Yilei Li, et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics. *Nature*, 2014, vol. 514, pp. 470 – 474.
 10. Jian Z.O., Adam F C., Yichao W., et al. Ion-driven photoluminescence modulation of quasi-two-dimensional MoS₂ nanoflakes for applications in biological systems. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 857 – 863.
 11. Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I., Rubinkovskaya O.V., Fominski D.V., Soloviev A.A. Electrophysical and photo-electrocatalytic properties of MoS₂ nanofilms. Phys. Atom. Nuclei, 2020, vol. 83, pp. 1529 – 1532.
 12. Ye J.T., Zhang Y.J., Akashi R., Bahramy M.S., Arita R., Iwasa Y. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science*, 2012, vol. 338, pp. 1193 – 1196.
 13. Ying T.P., Chen X.L., Wang G., Jin S.F. et al. Observation superconductivity at 30 ~ 46 K in A_xFe₂Se₂ (A = Li, Na, Ba, Sr, Ca, Yb, and Eu). *Scientific Reports*, 2012, 2, art. 426, doi: 10.1038 / srep00426.
 14. Ge J.F., Liu Z.L., Liu C. et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nature Mater.*, 2015, vol. 14, pp. 285 – 289.
 15. Shioyai J., Ito Y., Mitsuhashi T. et al. Electric-field-induced superconductivity in electrochemically etched ultrathin FeSe films on SrTiO₃ and MgO. *Nature Phys.* 2016., vol.12, pp. 42 – 46.
 16. Burkhanov G.S., Lachenkov S.A., Kononov M.A., Vlasenko V.A., Mikhailova A.B., Korenovskii N.L. Hydrogen intercalation of compounds with FeSe and MoS₂ layered crystal structures. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, vol. 8, no. 5, pp. 759 – 762, doi: 10.1134/S2075113317050082.

References

1. Gamble F.R., Disalvo F.J., Klemm R.A., Geballe T.H. Superconductivity in layered structure organometallic crystals. *Science*, 1970, vol. 168, iss. 3931, pp. 568 – 570.
2. Ying T. P., Chen X. L., Wang G., et al. Superconducting Phases in Potassium-Intercalated Iron Selenides. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, vol. 135, no. 8, pp. 2951-2954. doi: 10.1021/ ja312705x.
3. Bulaevskij L.N. Sverhprovodimost' i elektronnye svoystva sloistyh soedinenij [Superconductivity and electronic properties of layered compounds]. *Uspehi Fizicheskikh Nauk — Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 1975, vol. 116, no. 3, pp. 449 – 493.

17. Burkhanov G.S., Lachenkov S.A., Kononov M.A. A giant increase in the electrical conductivity of the high-resistivity film MoS₂ semiconductor under continuous proton injection. *Doklady Physics*, 2018, vol. 63, no. 7, pp. 279 – 281, doi: 10.1134/S1028335818070054.
18. Tonkonogov M.P. Dielektricheskaya spektroskopiya kristallov s vodorodnymi svyazyami. Protonnaya relaksaciya [Dielectric spectroscopy of crystals with hydrogen bonds. Proton relaxation]. *Uspehi Fizicheskikh Nauk — Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 1998, vol. 168, no. 1 pp. 29 – 54.
19. Morgunov A.P., Masyagin V.B., Derkach V.V., Matveev N.A. Issledovanie fiziko-mekhanicheskikh svojstv i struktury sloistyh smazok [Investigation of physical and mechanical properties and structure of layered lubricants]. *Dinamika sistem, mekhanizmov i mashin — Dynamics of systems, mechanisms and machines*, 2016, no. 1, pp. 200 – 207.
20. Valyanskij S.I., Vinogradov S.V., Kononov M.A., Burkhanov G.S., Lachenkov S.A., Dement'ev V.A. Ustrojstvo dlya izmereniya tolshchiny i dielektricheskoy pronicaemosti tonkih plenok [Device for measuring the thickness and dielectric permittivity of thin films]. Patent RF no. 2694167, Publ., 2019.07.09.
21. Goikhman A., Fominski D., Gritskovich M., Romanov R., Fominski V., Smirnov N. Features of pulsed laser ablation of MoS₂ and MoSe₂ targets and their influence on the tribological properties of the deposited low friction films. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2020, vol. 1686, art. 012044, doi:10.1088/1742-6596/1686/1/012044.
22. Fominski V.Yu., Nevolin V.N., Romanov R.I., Rubinkovskaya O.V., Fominski D.V., Soloviev A.A. Electrophysical and photo-electrocatalytic properties of MoS₂ nanofilms. *Phys. Atom. Nuclei*, 2020, vol. 83, no. 11, pp. 1529 – 1532, doi: 10.1134/S1063778820090094.
23. Zhirko Yu.I., Zharkov I.P., Kovalyuk Z.D., Pyrlja M.M., Boledzyuk V.B. On Wannier exciton 2D localization in hydrogen intercalated InSe and GaSe layered semiconductor crystals. *Semiconductor physics quantum electronics and optoelectronics*. 2004, vol. 7, no. 4, pp. 412 – 418.
24. Shulepov S.V. *Fizika uglegrafitovykh materialov* [Physics of carbon-graphite materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 336 p.
25. Ashcroft N., Mermin N. New York. Holt, Rinehart and Winston. *Solid State Physics*. 1976, 826 p.
26. Zavidovskij I.A., Streleckij O.A., Nishchak O. Yu. et al. Udel'noe elektrosoprotivlenie tonkih uglerodnykh plenok s razlichnoj dolej s p-svyazej [Resistivity of thin carbon films with different fractions of s-p bonds]. *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki — Technical Physics*, 2020, vol. 90, no. 1, pp. 149 – 154.

Статья поступила в редакцию — 5.03.2021 г.

после доработки — 15.04.2021 г.

принята к публикации — 16.04.2021 г.

Бурханов Геннадий Сергеевич — Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский пр., 49), член-корр. РАН, заведующий лабораторией, специалист в области физико-химии и технологии неорганических материалов. E-mail: genburkh@imet.ac.ru. Скончался 04.01.2021.

Лаченков Сергей Анатольевич — Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский пр., 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области сверхпроводящих материалов, металлофизики сверхпроводников. E-mail: lachenck@imet.ac.ru.

Кононов Михаил Анатольевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук” (119334, Москва, ул. Вавилова 38), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физики тонких пленок и физики поверхности, магнетронного напыления. E-mail: mike091956@gmail.com.

Баишлаков Анатолий Уранович — Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский пр., 49), младший научный сотрудник, специалист по физической электронике и физике поверхности. E-mail: bashlakov@gmail.com.

Кириллова Валентина Михайловна — Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский пр., 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физико-химии и технологии неорганических материалов. E-mail: vkirillova@imet.ac.ru.

Сдобырев Владислав Владимирович — Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (119334, Москва, Ленинский пр., 49), научный сотрудник, специалист в области материаловедения тугоплавких и редких металлов. E-mail: vkirillova@imet.ac.ru.

Changes in the electrical conductivity of glass, quartz, Au, C, and MoS₂ films under influence of continuous proton injection

G. S. Burkhanov, S. A. Lachenkov, M. A. Kononov, A. U. Bashlakov, V. M. Kirillova, V. V. Sdobyrev

Changes in the electrical conductivity of a wide range of materials with different crystal-chemical types and electrophysical properties (quartz, glass, molybdenum disulfide, graphite, gold) under continuous proton injection are studied. Film samples of layered MoS₂ and graphite compounds were obtained on rough surfaces of glass or quartz by mechanical rubbing of powder. Gold films are formed on glass substrates by magnetron sputtering of a gold target. To create a continuous stream of protons injected into the test sample, a stationary ion source with a cold cathode and a magnetic field forming an ion beam of relatively low intensity was used. The current in the ion beam is up to 1.2 mA, the pressure of hydrogen in the chamber is ~10⁻² Pa, the energy of hydrogen ions is from 1 to 4 keV. The experimental results indicate that under conditions of continuous proton injection, the electrical conductivity of thin films with a layered structure (MoS₂ and graphite) increases sharply (by 4 – 5 orders of magnitude). This effect increases when the temperature decreases from ~293 to ~77 K, as well as when the number of charges supplied to the sample increases. In the case of continuous injection of protons into massive dielectrics (glass, quartz) and thin films of gold, no noticeable change in electrical conductivity was detected.

Keywords: electrical conductivity, ion source, proton injection, thin films, layered structure.

Burkhanov Gennadiy — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (49 Leninskii Prospect, Moscow 119334, Russia), corresponding member of RAS, head of laboratory, specialist in the field of physical chemistry and technology of inorganic materials, died 04.01.2021.

Lachenkov Sergey — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (49 Leninskii Prospect, Moscow 119334, Russia), PhD (Eng), leading research worker, specialist in the field of superconducting materials and metal physics of superconductors. E-mail: lachenck@imet.ac.ru.

Kononov Mikhail — A.M. Prokhorov Institute of General Physics of RAS, (Moscow, Russia, 119991 GSP-1, Vavilova ul., 38), PhD (Phys-Math), senior research worker, specialist in physics of thin films and surface physics, magnetron sputtering. E-mail: mike091956@gmail.com.

Bashlakov Anatoliy — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (49 Leninskii Prospect, Moscow 119334, Russia), researcher, specialist in physical electronics and surface physics. E-mail: bashlakov@gmail.com.

Kirillova Valentina — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (49 Leninskii Prospect, Moscow 119334, Russia), PhD (Eng), senior research worker, specialist in the field of physical chemistry and technology of inorganic materials. E-mail: vkirillova@imet.ac.ru.

Sdobyrev Vladislav — Baikov Institute of Metallurgy and Material Science RAS (49 Leninskii Prospect, Moscow 119334, Russia), research worker, specialist in the field of materials science of refractory and rare metals. E-mail: vkirillova@imet.ac.ru.