

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.8.18>

УДК: 537.874; 537.624

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА НА ЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ

И. В. Антоненц ¹, Е. А. Голубев ², В. Г. Шавров ³, В. И. Щеглов ³

¹ Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина,
167001, Сыктывкар, Октябрьский пр-т, 55

² Институт геологии им. Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН,
167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

³ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
125009, Москва, ул. Моховая, 11-7

Статья поступила в редакцию 24 июля 2021 г.

Аннотация. Выполнено исследование влияния структуры углеродной составляющей графеносодержащего шунгита на его электрическую проводимость. В качестве объекта исследования выбраны пять образцов шунгита из трех различных месторождений, имеющие одинаковое содержание углерода, равное 97%. Было установлено, что интегральная проводимость образцов, измеренная методом четырех контактов, меняется в пределах от 600 См/м до 2500 См/м. Для интерпретации столь сильного разброса данных при одинаковой концентрации было предпринято исследование структуры углеродной составляющей образцов на наноуровне, выполненное методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. Этим методом на срезах образцов были сняты карты поверхностного распределения слоев графена и графеновых пачек. Для анализа проводимости образцов на основании полученных карт был использован метод независимых каналов. Метод предполагает представление образца в виде совокупности параллельных токоведущих каналов с последующим разбиением канала на кубические

пространственные блоки. Последовательное соединение блоков с учетом ориентации слоев графена определяет суммарное сопротивление каждого отдельного канала, а параллельное соединение каналов дает удельную проводимость образца в целом. Для получения количественных характеристик вся карта разбивалась на ряд более мелких участков – полей, после чего полученные результаты усреднялись по всей площади карты. Для анализа непосредственно поля использовался метод клеточной дискретизации, состоящий в разбиении поля на отдельные клетки, размер которых был близок к размеру графеновой пачки. Было установлено, что характер структуры в пределах каждой клетки имеет два варианта: первый, когда слои графена имеют четко выраженную пространственную ориентацию и второй, когда выраженная ориентация отсутствует, то есть относительно ориентации клетки являются нейтральными. Выполнен количественный анализ нейтральных клеток по всем образцам. Показано, что нормированное количество нейтральных клеток прямо пропорционально удельной проводимости образца. Выполнен анализ ориентации слоев графена в клетках с явно выраженным преимущественным их направлением. Для рассмотрения пространственной структуры канала клетка отождествлена с боковой проекцией блока по двум координатам. Получена зависимость сопротивления блока от ориентации слоев графена. Показано, что сопротивление блока при протекании тока поперек слоев графена более чем на три порядка превышает сопротивление блока при протекании тока вдоль слоев графена. Показано, что главную роль в формировании полного сопротивления канала играют блоки, в которых слои графена ориентированы поперек направления тока. Путем суммирования по структуре, состоящей из таких каналов для единицы объема, получена удельная проводимость образца в целом. Установлено, что полученные значения проводимости для всех образцов превышают измеренные контактным методом до нескольких раз. В качестве причин превышения отмечено отсутствие учета влияния достаточно низкой проводимости промежутков между слоями и пачками, а также отсутствие учета неполного заполнения клеток периодическими структурами. Показано, что

оптимальным в плане соответствия эксперименту является введение нормировочного коэффициента для проводимости промежутков равного 0,2222. Для учета заполнения блоков периодическими структурами выполнена бинарная дискретизация наиболее типичных блоков с разрешением до 0,2 нм, что близко к толщине слоя графена. По сделанной выборке получены усредненные коэффициенты заполнения углеродом, составляющие от 0,10 до 0,15 объема блока. С учетом нормировки проводимости промежутков и коэффициента заполнения блоков получена интегральная проводимость для всех образцов. Показано, что полученные значения близки к измеренным контактным методом, причем отклонение не превышает 37%. Кратко обсуждена качественная причина кажущегося парадоксальным увеличения интегральной проводимости при уменьшении структурированности углерода. Отмечено, что главной причиной такого увеличения может служить уменьшение вклада слоев графена с высоким сопротивлением, ориентированных поперек направления протекания тока.

Ключевые слова: углерод, шунгит, электрическая проводимость.

Abstract. The investigation of the influence of carbon component structure of graphene containing shungite on its electrical conductivity is carried out. Five shungite samples from three different deposits with the same carbon content equal to 97% were selected as the object of research. It is established that the integral conductivity of specimens which is measured by four-contact method is changed in frames from 600 Sm/m to 2500 Sm/m. For the interpretation of so large scattering of data by equal concentration it was undertaken the investigation of carbon component structure on nano-level which was made by method of high-distinguish raster electron microscopy. By this method on the microscopic section of these specimens was obtained the cards of surface distribution of graphene slides and graphene packets. For the analysis of conductivity of specimens on the basis of these cards it was employed the method of independent channels. This method employs the presentation of specimen as a combination from parallel current-leading channels with following distribution of channel to cubic space blocks. The successive connection of blocks with accounting of slides orientation determines the total resistance of each channel and the parallel

connections of all channels determines the specific conductivity of specimen as a whole. For the obtaining the quantity characteristics the whole card was distributed to some more small regions – fields. In this case the obtained results are averaged by the whole square of card. For the analysis of the field the method of square discretization was used. By this method the whole field is distributed to individual squares which dimension is near to the dimension of graphene packet. It was established that the character of structure in each square has two variants: first when the slides of graphene has clear determined spatial orientation and the second when special orientation is absent and by orientation the squares are neutral. It is made the quantity analysis of neutral squares along all specimens. It is shown that the normalized quantity of neutral squares is straight proportional to specific conductivity of specimen. The analysis of slides graphene orientation in squares with clear determined spatial orientation is carried out. For investigation of space structure of channel, the square was identified with lateral projection of block along two coordinates. The dependence of block resistance from the slide orientation is found. It is shown that the block resistance by the flowing of current across the graphene slides is more than order exceeds the resistance by the flowing of current along the slides of graphene. It is shown that the most role in formation of channel resistance play the blocks which graphene slides are oriented across the current flowing. By the adding of channels along the structure of volume unit it was founded the specific conductivity of specimen as a whole. It is established that the obtained meanings of conductivity for all specimens exceed the obtained by contact method on several times. As a reason of this exceeding it is established the absence of accounting the influence of enough small conductivity of intervals between slides and packets and also the absence of accounting of incomplete filling of squares by periodic structures. It is shown that the optimal in plane of correspondence to experiment is the introduce the normalization coefficient of conductivity of intervals which is equal to 0,2222. For the accounting of incomplete filling of squares by periodic structures it was carried out the binary discretization of most typical blocks with the resolution near 0,2 nm which is near the thickness of graphene slide. Along the obtained selection there was the averaged coefficients of

filling of carbon which are equal from 0,10 to 0,15 parts for the whole volume of blocks. With the normalized conductivity of intervals and coefficients of filling of blocks it was found the integral conductivity for all specimens. It is shown that the obtained values are near the measured by contact method in the precision not more than 37%. In brief it is discussed the quality reason of apparent paradoxical increasing of integral conductivity by decreasing on structural character of carbon. It is established that the main reason of this increasing is the decreasing of contribution of graphene slides having large resistance which are oriented across the flowing of current.

Key words: carbon, shungite, electro-conductivity.

Введение.

Одной из важнейших задач современной электро и радиотехники является создание покрытий, надежно экранирующих электромагнитное излучение [1-4]. Большие перспективы в этой области открывает использование природного материала шунгита, благодаря доступности и низкой стоимости позволяющего создавать покрытия большой площади [5-8].

Шунгит представляет собой углеродосодержащую горную породу, подобную каменному углю, образованную на основе нефти. В историческом происхождении шунгит имеет морские водоросли, вследствие чего значительные его месторождения находятся на берегах Северного Ледовитого океана и на Карельском перешейке [9-13].

По структуре шунгит представляет собой конгломерат, состоящий из хорошо проводящих слоев углерода, разделенных плохо проводящими прослойками из кварца. Высокая экранирующая способность шунгита обусловлена весьма сложным, близким к хаотическому распределению углерода. Надежные экраны получаются как для низкочастотного излучения, так и для СВЧ диапазонов вплоть до десятков ГГц [5-8, 14-26].

Углерод в микроструктуре шунгита представлен в виде многослойных графеновых пачек, протяженных извилистых лент и образованных слоями графена округлых глобул [27-39].

В реальном шунгите содержание углерода может составлять от 3% до 97%, причем интегральная проводимость шунгита обеспечивается именно углеродной составляющей и по ее концентрации подчиняется степенному закону, близкому к квадратичности (точнее – 1,87) [20, стр. 20,21, форм. (1.1), рис. 1.4)].

Однако, экспериментальные результаты авторов настоящей работы показывают, что даже при максимальной концентрации 97%, то есть в случае почти чистого углерода, удельная проводимость образцов из различных месторождений может меняться от 600 до 9000 См/м.

Причина такого разброса данных, по-видимому, состоит в различии структурной организации углеродной составляющей шунгита. Такая составляющая на наноуровне может быть образована слоями графена и графеновыми пачками, а также глобулами и лентами из тех же слоев графена, разделенных промежутками [20, стр.11-19].

Настоящая работа посвящена исследованию связи между структурой и проводимостью шунгитового углерода.

1. Схема метода независимых каналов.

В работе [40] для анализа проводимости углеродной составляющей шунгита на наноуровне предложено исследование структурной карты распределения углерода, полученной методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. При достаточной степени разрешения такая карта отражает пространственное распределения слоев графена и графеновых пачек. Для анализа структуры карты предложен метод независимых каналов. Геометрия метода предполагает представление образца в виде совокупности параллельных токоведущих каналов, причем интегральная проводимость образца определяется параллельным соединением всех таких каналов на единице объема образца. Поперечный размер канала выбирается того же порядка, что и типичный размер графеновой пачки.

Пространственным фактором, определяющим проводимость шунгита, является сильное различие проводимости единичного слоя графена вдоль и

поперек слоя, достигающее трех порядков и более. Метод включает в себя разбиение канала на кубические пространственные блоки, анализ сопротивления каждого блока в зависимости от ориентации слоев графена, а также учет степени заполнения блока пространственно периодической структурой из слоев графена. Последовательное соединение блоков определяет суммарное сопротивление каждого отдельного канала, а параллельное соединение каналов дает удельную проводимость образца в целом.

В работе [40] развит подробный математический аппарат определения проводимости. Метод опробован на реальном образце шунгита с содержанием углерода 97%. Установлено, что основной вклад в сопротивление образца дают пачки, ориентация слоев в которых перпендикулярна направлению тока, причем решающую роль играют сопротивления промежутков между пачками, превышающие сопротивление между слоями графена на порядок и более. Сравнение полученных результатов проводилось с измерением интегральной проводимости методом четырех контактов [20, стр.48-49, рис. 2.7] на масштабе нескольких миллиметров.

Исследование проводимости в работе [40] выполнено в узких рамках единственного образца шунгита с единственным измеренным независимым методом интегральным значением проводимости.

В то же время известно, что реальная структура шунгитового углерода, благодаря своему природному происхождению, обладает значительной неоднородностью, в результате чего путь протекания тока имеет извилистый характер.

В работе [20, стр.23, рис. 1.5] со ссылкой на предшествующую работу [41], приведена возможная схема протекания тока в шунгитовом углероде, обладающем глобулярным строением. При этом типичный размер глобул составляет 7-30 нм [20, стр.15-16]. То есть такой же порядок должны иметь неоднородности структуры, в том числе графеновые пачки и ленты.

Поэтому для объективного определения параметров шунгита следует проводить измерения на площади, значительно превышающей такие размеры,

после чего для получения интегральной проводимости получаемые результаты должны быть усреднены. То есть требуется статистический анализ результатов, в работе [40] отсутствующий.

Настоящая работа посвящена исследованию проводимости шунгита на нескольких образцах из различных месторождений с содержанием углерода 97%. Исследование выполнено на основе метода независимых каналов с подробной статистической обработкой результатов.

2. Параметры образцов.

В работе исследовались образцы шунгита из карельских месторождений Максово (ШМ8, ШМ14), Нигозеро (ШН8, ШН9), а также из месторождения на Новой Земле (АНЗП10). Концентрация углерода во всех образцах составляла 97%, а проводимость менялась в широких пределах. Данные по интегральной проводимости и соответствующему удельному сопротивлению исследованных образцов, измеренные методом четырех контактов [20, стр.48-49, рис. 2.7], приведены в таблице №1.

Таблица №1. Параметры образцов.

№ обр.	Кодовый номер	Месторождение	Проводимость (См/м)	Сопротивление (Ом м)
1	АНЗП10	Новая Земля	600	$16,667 \cdot 10^4$
2	ШН8	Нигозеро	1500	$6,667 \cdot 10^4$
3	ШН9	Нигозеро	1500	$6,667 \cdot 10^4$
4	ШМ8	Максово	2500	$4,000 \cdot 10^4$
5	ШМ14	Максово	2500	$4,000 \cdot 10^4$

Из таблицы видно, что проводимость в пределах каждого отдельного месторождения сохраняется, но между месторождениями может меняться в несколько (более четырех) раз.

3. Выделение полей из полной электронно-микроскопической карты.

Исследование структуры образцов на наноуровне проводилось методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. Разрешение метода составляло порядка 0,1 нм. Максимальный размер площадки, доступной электронной микроскопии за одну экспозицию, составлял 60х60 нм.

Предварительная проверка показала, что в пределах образца до единиц миллиметров, то есть до размеров, необходимых для возможности применения метода четырех контактов, характер структуры образца, в основном, сохранялся постоянным. С другой стороны, измерение интегральной проводимости методом четырех контактов на различных участках образца в пределах нескольких миллиметров, дало сходные результаты. Поэтому, ввиду высокой трудоемкости метода электронной микроскопии, для анализа была выбрана всего одна достаточно типичная площадка размером 60х60 нм, относительно которой было положено, что проводимость, измеренная методом четырех контактов, дает достаточно достоверное значение. Методом электронной микроскопии для всех образцов были получены карты распределения углерода. На рис. 1 приведен типичный вид карты для образца №5.

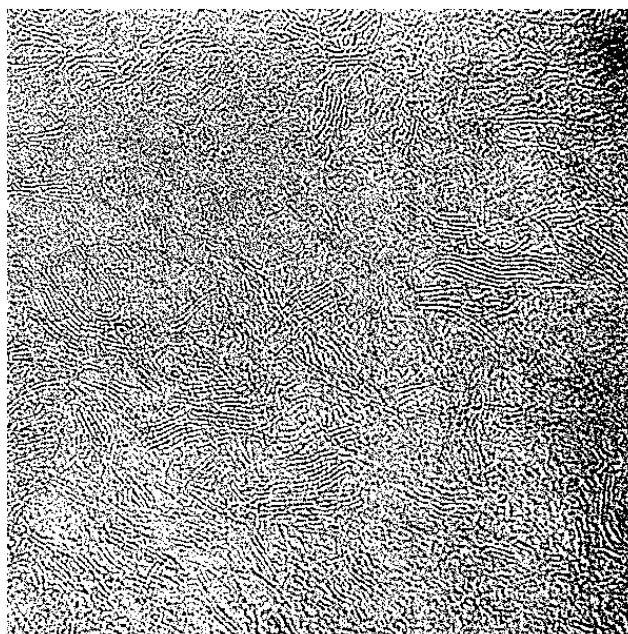


Рис. 1. Исходная карта распределения углерода, полученная методом электронной микроскопии. Образец №5.

Темные полосы соответствуют слоям графена, наблюдаемым в торец. Серые промежутки между такими полосами соответствуют другим ориентациям слоев графена. Можно видеть, что по всей площади карты ширина темных полос и промежутков между ними примерно сохраняется, однако длина и расположение этих полос крайне разнообразны.

Главной задачей настоящего рассмотрения является получение из всего разнообразия карты одного единственного параметра – интегральной проводимости. Поэтому, ввиду высокой трудоемкости статистического анализа карты в целом, для получения количественных характеристик вся карта была разбита на ряд более мелких участков, называемых далее «полями», количественный анализ которых доступен достаточно простыми средствами, после чего полученные результаты были усреднены по всей площади карты.

Требование простоты дальнейшего анализа диктует необходимый размер полей. То есть поля должны быть достаточно малыми, чтобы их анализ был достаточно простым и в то же время достаточно большими, чтобы в значительной мере отражать характер структуры карты в целом, то есть чтобы разброс данных при последующем усреднении по полям был достаточно малым. В рамках настоящей работы в качестве оптимального размера поля было принято значение 10x10 нм. Приведем далее последовательные этапы такого рассмотрения.

Для выделения из карты более мелких полей, на полное графическое изображение карты накладывалась маска в виде регулярной решетки с квадратными отверстиями. Схема получения отдельных полей показана на рис. 2.

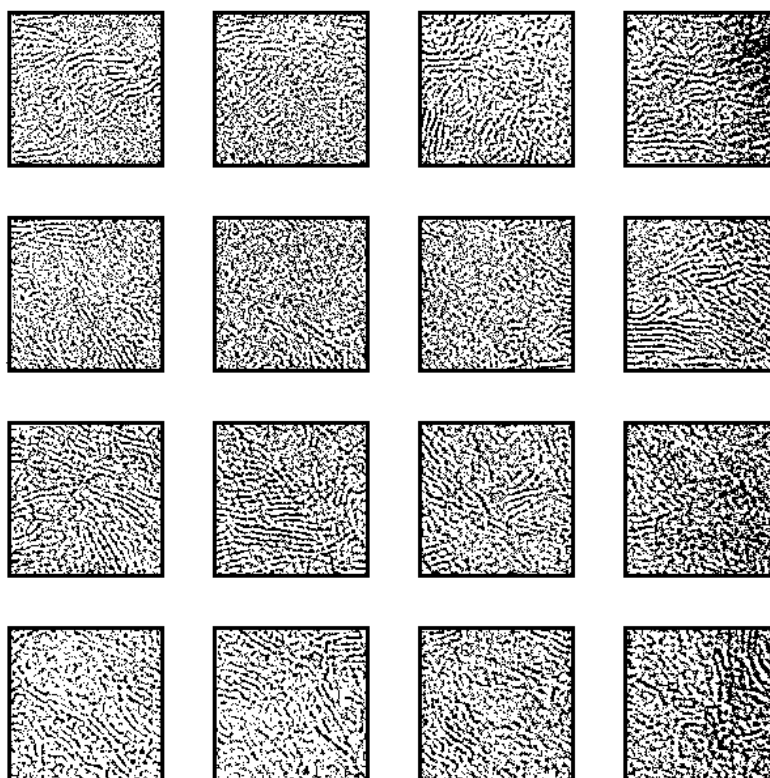


Рис. 2. Выделение полей, как результат наложения маски на карту, представленную на рис. 1.

Каждое поле имеет размеры 10×10 нм, ширина промежутков между полями составляет 3,7 нм. В оптимальном случае из одной карты получалось 16 отдельных полей, однако на некоторых образцах имелись заведомо дефектные поля, которые из рассмотрения отбрасывались, поэтому число полей получалось несколько меньше 16 (например, для образца №1 – всего 12 полей).

4. Клеточная дискретизация полей.

В предыдущем разделе рассмотрено выделение из полной карты отдельных полей, каждое из которых отражает общий характер структуры карты в той или иной степени.

Обратимся теперь к анализу непосредственно поля. Размер поля таков, что он в несколько раз превышает типичный размер графеновой пачки, поэтому разделим поле на участки, размер которых будет уже того же порядка, что и размер пачки.

Выполним процедуру клеточной дискретизации поля, то есть наложим на поле сетку с квадратными ячейками, называемыми далее «клетками».

Из карты, представленной на рис. 1, можно видеть, что типичный размер пачки (где такие пачки есть) составляет 2-5 нм, поэтому размер клетки зададим равным 2x2 нм.

Пример процедуры клеточной дискретизации поля иллюстрируется рис. 3.

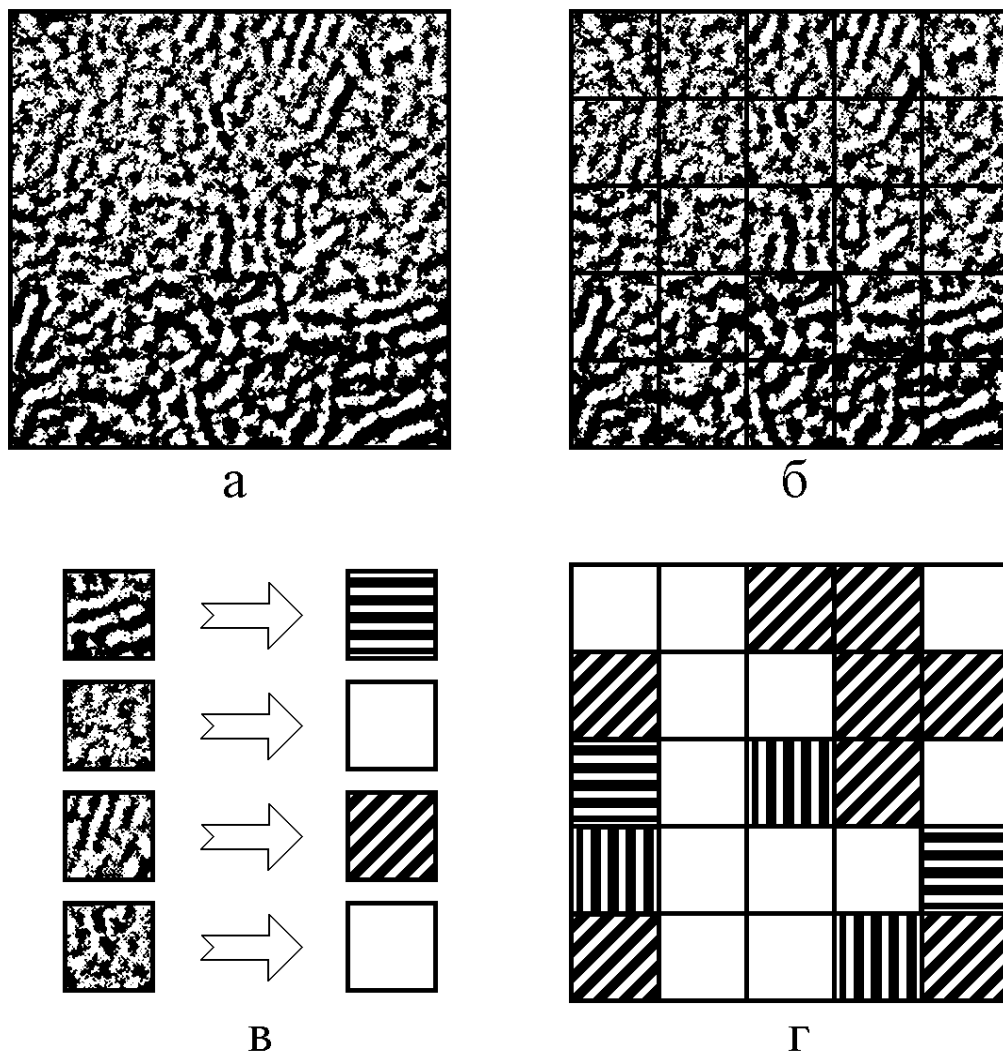


Рис. 3. Схема выделения нейтральных клеток: а – исходное поле; б – поле с наложенной сеткой; в – схема определения выделенных ориентаций; г – результирующее поле с периодическими структурами по выделенным ориентациям. Образец №5.

Здесь на рис. 3а представлено исходное поле, а на рис. 3б – то же поле с наложенной на него сеткой. Видно, что при размере поля 10x10 нм на нем укладывается сетка из 5x5 клеток размером 2x2 нм.

Клетки сетки можно классифицировать по двум признакам:

- 1 – внутри клетки имеется выделенное направление слоев;
- 2 – внутри клетки выделенное направление слоев отсутствует.

На рис. 3в приведена схема выделения клеток, где имеется выделенная ориентация слоев. В левом столбце – исходные клетки, в правом столбце – клетки с выделенной ориентацией. Здесь во втором и четвертом горизонтальных рядах в исходных структурах выделенное направления полос отсутствует, поэтому клетки правого столбца оставлены пустыми. Однако в первом и третьем горизонтальных рядах в исходных структурах выделенное направление слоев прослеживается достаточно четко. Ввиду сильной нерегулярности слоев будем приближенно выделять три характерных ориентации: 0 градусов, 45 градусов и 90 градусов, где угол ориентации отсчитывается от горизонтальной оси по рисунку. Далее такую клетку заполним периодической структурой, ориентация полос которой соответствует выделенному направлению. Период такой структуры положим равным толщине слоя графена с соседствующим промежутком, то есть около 0,5 нм. Соответствующие периодические структуры приведены в первом и третьем рядах правого столбца рис. 3в.

После выполнения такой процедуры по всем клеткам, получающееся поле принимает вид, показанный на рис. 3г.

Из двух упомянутых выше признаков классификации клеток первый признак относительно ориентации слоев является нейтральным. Второй признак относительно ориентации – специфический: ориентация может быть различной, в принятом соглашении – трех различных видов (0° , 45° , 90°). Соотношение числа клеток, соответствующих первому и второму признакам, может быть различным. В то же время, внутри второго признака три выбранные ориентации распределены с одинаковой вероятностью, то есть их соотношение одинаково. Таким образом, первый признак – един, а второй – делится на три равных части.

Проще всего выделить первый признак, поэтому в качестве первого шага классификации выберем количество нейтральных клеток, соответствующих первому признаку.

5. Выделение нейтральных клеток.

Рассмотрим распределение нейтральных клеток в различных образцах по полям, для чего обратимся к таблице №2.

Таблица №2. Количество нейтральных клеток на отдельных полях различных образцов.

№ обр.		1	2	3	4	5
№ поля						
01		7	12	9	10	17
02		10	7	16	15	16
03		12	5	7	9	14
04		9	11	15	10	20
05		10	9	17	10	11
06		8	15	13	12	11
07		8	10	17	9	13
08		8	9	13	18	12
09		8	14	9	9	13
10		9	12	15	15	16
11		7	13	12	13	16
12		6	11	16	13	12
13		-	10	19	11	16
14		-	17	20	11	15
15		-	21	14	11	-
16		-	18	6	17	-
Среднее		8,5000	12,1250	13,6250	12,0625	14,4286
Отклонение		$\pm 1,5546$	$\pm 4,0136$	$\pm 3,9980$	$\pm 2,7719$	$\pm 2,4990$

Из таблицы видно, что средние по образцам из одних и тех же месторождений (образцы №2 и №3 – Нигозеро, а также №4 и №5 – Максово) отличаются мало и заведомо перекрываются в пределах отклонений, поэтому для упрощения дальнейшего расчета объединим их по признаку проводимости. То

есть объединим данные по образцам №2 и №3 и будем обозначать номер такого совокупного образца как №2-3, а также объединим данные по образцам №4 и №5 с обозначением №4-5.

Будем характеризовать далее образцы по признаку интегральной проводимости, измеренной контактным методом. Получаемые данные приведены в таблице №3.

Таблица №3. Среднее по проводимостям для нейтральных клеток.

№ обр.	Проводимость	Количество нейтральных клеток	Отклонение в процентах
1	600	$8,5000 \pm 1,5546$	18,29%
2-3	1500	$12,8750 \pm 4,0058$	31,11%
4-5	2500	$13,2456 \pm 2,6354$	19,90%

В таблице №4 приведены те же данные, нормированные на полное число клеток в одном поле (то есть разделенные на 25).

Таблица №4. Относительное среднее по проводимостям для нейтральных клеток.

№ обр.	Проводимость	Количество нейтральных клеток	Отклонение в процентах
1	600	$0,3400 \pm 0,0622$	18,29%
2-3	1500	$0,5150 \pm 0,1602$	31,11%
4-5	2500	$0,5298 \pm 0,1054$	19,90%

На рис. 4 приведена зависимость нормированного количества нейтральных клеток от проводимости для различных образцов, построенная по данным таблицы №4.

Аппроксимирующая прямая построена по формуле:

$$N_B = 0,0097(0,01\sigma) + 0,3106. \quad (1)$$

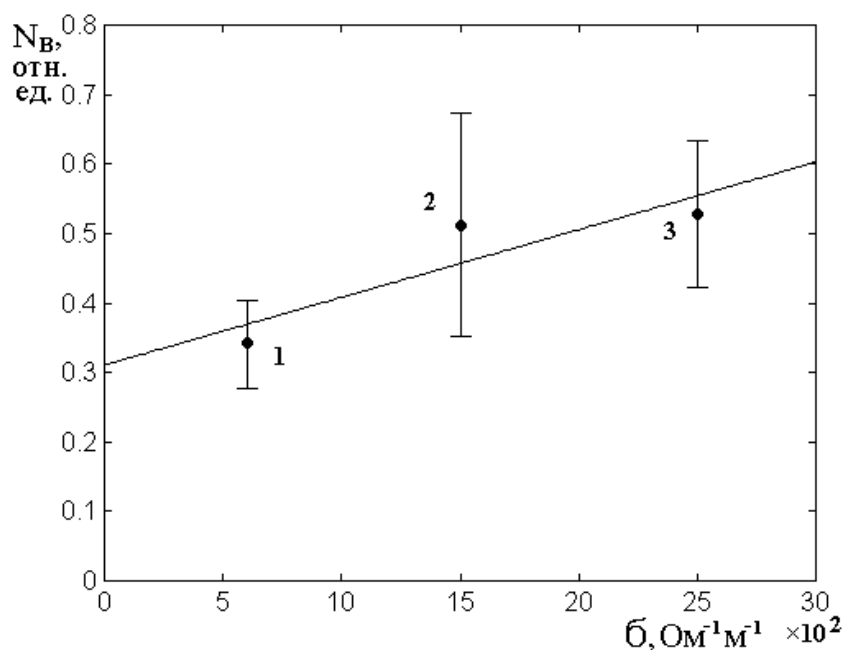


Рис. 4. Зависимость нормированного количества нейтральных клеток от проводимости для различных образцов: 1 – образец №1; 2 – образцы №2 и №3; 3 – образцы №4 и №5.

Из рисунка видно, что существенным образом отличается число нейтральных клеток только для проводимости 600 См/м, соответствующей образцу №1, тогда как количество нейтральных клеток для образцов №2-3 и №4-5 отличаются в значительно меньшей степени. Тем не менее, как достаточно четко видно из аппроксимирующей прямой, большему значению проводимости соответствует большее число нейтральных клеток или что, то же самое, большему числу нейтральных клеток отвечает большее значение проводимости.

То есть, чем менее четко выражена структура образца, тем его проводимость больше или, чем более четко выражена структура образца, тем его проводимость меньше. Более подробно этот вопрос обсуждается в заключительном разделе 16.

6. Формирование каналов протекания тока.

Обратимся теперь к количественной стороне связи между структурой и проводимостью исследованных образцов.

Будем полагать, что структура образца, то есть распределение слоев графена, известна из карты, полученной методом электронной микроскопии, подобной показанной на рис. 1.

Для оценки проводимости будем использовать метод независимых каналов, предложенный и довольно успешно опробованный в работе [40].

В рамках модели независимых каналов предполагается, что в силу однородности структуры, ток течет по всей структуре более или менее однородно. То есть считается, что во всей структуре присутствует ток, имеющий примерно одинаковое направление и близкую силу тока. То есть все пространство структуры можно представить в виде совокупности каналов, токи в которых не зависят друг от друга и имеют близкие свойства.

В разделе 5 показано, что характер структуры в пределах полей, выделенных путем наложения маски (рис. 2), является достаточно однообразным, так что отклонение не превышает 30% (таблицы №3, №4).

Будем полагать, что распределение тока в пределах каждого поля также является достаточно однообразным, так что поле можно разбить на параллельные каналы, ширина которых будет того же порядка, что и типичный размер графеновой пачки.

Рассмотрим формирование каналов на примере единичного поля, представленного ранее на рис. 3. На рис. 5 показаны последовательные стадии такого формирования.

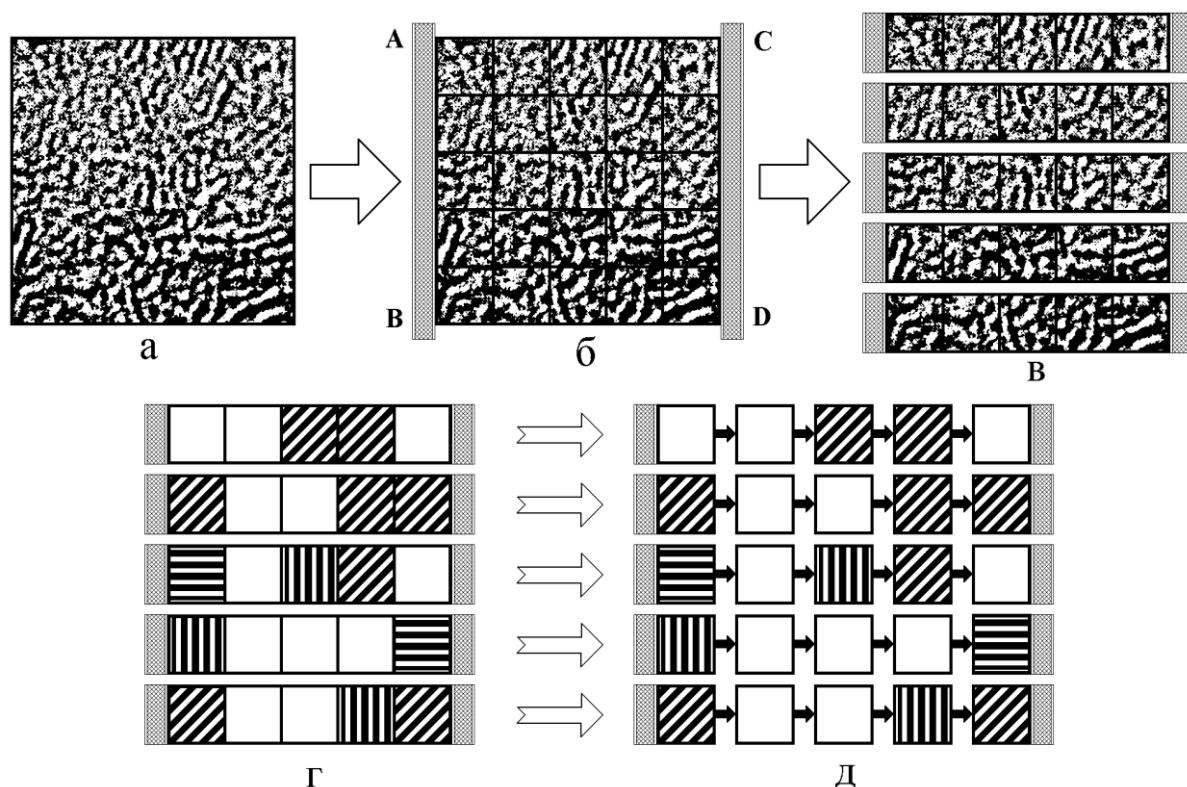


Рис. 5. Схема формирования каналов: а – исходное поле; б – клеточная дискретизация поля; в – выделение каналов из общего поля; г – каналы с выделенными блоками; д – связи между блоками внутри каналов. АВ и CD – контакты. Образец №5.

Исходное поле представлено на рис. 5а. На рис. 5б показаны условные контакты АВ и CD, примыкающие по обе стороны к полю по всей длине его боковых сторон. Ток при этом течет от контакта АВ к контакту CD, то есть вдоль горизонтальной оси по рисунку. Процедура клеточной дискретизации, представленная на рис. 5б, позволяет выделить отдельные каналы, каждый из которых имеет свою пару условных контактов. Такие каналы показаны на рис. 5в. Выделение преимущественной ориентации слоев и заполнение клеток соответствующими периодическими структурами, как это показано на рис. 3в и рис. 3г, приводит к совокупности каналов, представленных на рис. 5г.

Каждый канал получается состоящим из следующих друг за другом клеток, заполненных слоями графена. Подобно работе [40], будем называть далее такие клетки «блоками». Таким образом, каждый канал представляет собой набор последовательно соединенных блоков, слои графена в которых имеют различную ориентацию, как это показано на рис. 5д.

Полное сопротивление канала складывается из сопротивлений последовательно соединенных блоков, а полное сопротивление поля определяется параллельным соединением входящих в него каналов.

Каналы, получаемые в соответствии с процедурой, показанной на рис. 5, с геометрической стороны представлены на одной плоскости, соответствующей снимаемой методом электронной микроскопии исходной карте (рис. 1а). Однако структура реального шунгита является трехмерной, так что в глубине образца может иметь характер, отличный от поверхностного. Будем считать, что в глубину по нормали к плоскости карты структура сохраняет свой вид на расстоянии, равном ширине канала. То есть каналы перпендикулярно своей оси имеют квадратное сечение, со стороной квадрата равной ширине канала. При этом каждый блок получается кубическим, однородно заполненным чередующимися слоями с высокой и низкой проводимостью.

7. Общий характер протекания тока через блок.

Ток, текущий через структуру, встречает на своем пути слои графена, ориентированные различным образом. Поэтому сопротивление структуры в целом зависит от ориентации составляющих ее слоев графена. Характерным фрагментом структуры шунгита является графеновая пачка, представляющая собой стопку слоев графена, разделенных промежутками. При этом сопротивление слоя графена вдоль и поперек слоя отличается на четыре порядка [30, 31]. Соответственно и сопротивление пачки вдоль и поперек слоев различается примерно в таком же отношении.

Будем считать, что блок по структуре подобен графеновой пачке, то есть также состоит из чередующихся слоев с высокой и низкой проводимостью. В этом случае относительно направления протекания тока имеются два принципиально различных случая, первый – когда угол α между плоскостью слоев и направлением протекания тока меньше 45 градусов и второй – когда этот угол больше 45 градусов. Схема протекания тока через блок для обоих случаев

представлена на рис. 6. На рисунке заштрихованы области с высокой проводимостью. Области с низкой проводимостью оставлены чистыми.

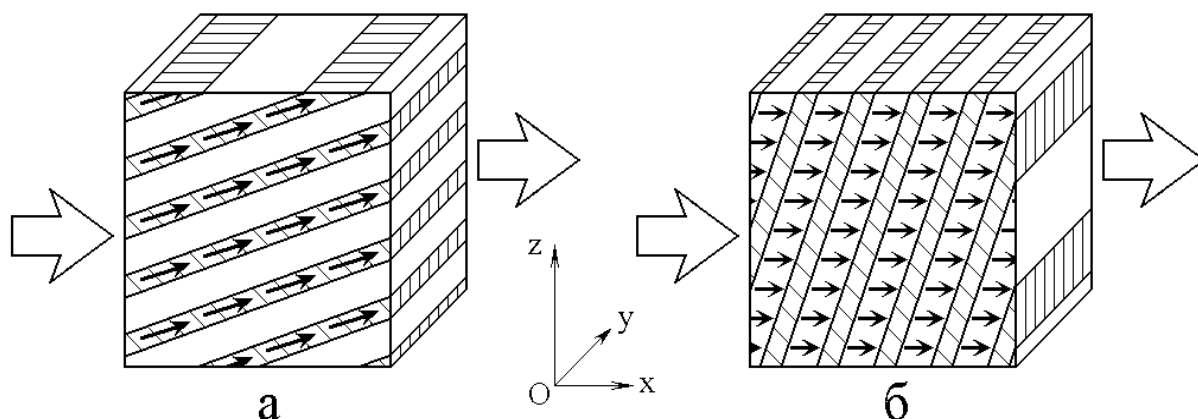


Рис. 6. Схема протекания тока через блок при различной ориентации проводящих полос: а – при угле α меньше 45° ; б – при угле α больше 45° .

Заштрихованы области (полосы) с высокой проводимостью. Темными стрелками показаны локальные направления протекания тока. Большими внешними стрелками показан интегральный ток через блок в целом (направлен вдоль оси Ox).

Из рисунка можно видеть, что в первом случае (рис. 6а) слои с высокой проводимостью ориентированы под малым углом к направлению протекания тока, поэтому ток течет, в основном, вдоль этих слоев, а слои с низкой проводимостью остаются в стороне от основного русла протекания тока. Во втором случае (рис. 6б) слои с высокой проводимостью ориентированы под большим углом к направлению протекания тока, поэтому ток течет поперек этих слоев, в значительной степени затрагивая слои с низкой проводимостью.

8. Формирование сопротивления единичного блока при заданной ориентации слоев.

Рассмотрим формирование сопротивления единичного блока с заданной ориентацией слоев более подробно.

На рис. 7 показаны возможные варианты ориентации проводящих слоев в единичном блоке. В верхней части рисунка показана схема протекания тока через блок. Направление и ориентация тока соответствует утолщенной стрелке. Ниже показаны возможные ориентации слоев. Темной штриховкой выделены

слои с большой проводимостью, оставлены без штриховки – слои с малой проводимостью. Утолщенными темными линиями внутри заштрихованных слоев обозначены преимущественные пути протекания тока.

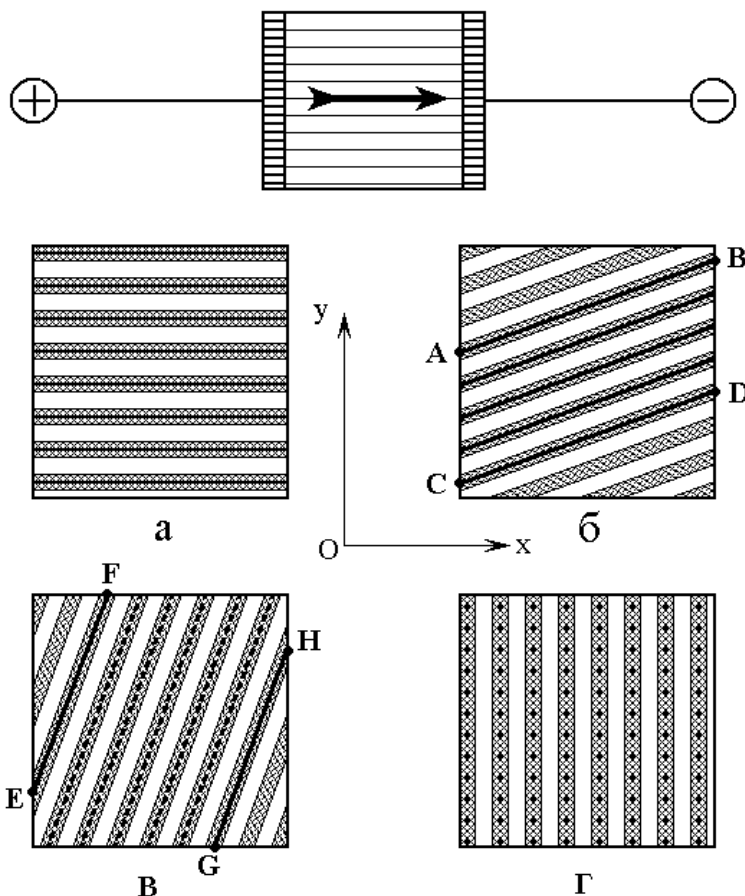


Рис. 7. Возможные варианты ориентации проводящих слоев в единичном блоке. Вверху – схема протекания тока через блок.

На рис. 7а показана ориентация слоев точно вдоль оси Ox , так что ток идет по слоям с хорошей проводимостью. На рис. 7б слои повернуты на небольшой (меньше 45°) угол в направлении против часовой стрелки. При этом с одного контакта на другой замыкаются только слои, начинающиеся между точками А и С и заканчивающиеся соответственно между точками В и D. Слои, начинающиеся выше точки А, на другой контакт не попадают, так что их роль в формировании общей проводимости весьма мала. То же касается слоев, заканчивающихся ниже точки D. Таким образом, теперь, в отличие от случая, приведенного на рис. 7а, ток идет только по небольшому числу слоев, так что общая проводимость блока уменьшается.

На рис. 7в показана ориентация слоев, повернутых в том же направлении на угол, превышающий 45° . При этом никакие слои, начинающиеся на левом контакте, на правый не выходят. Ток, выходящий из точки Е, доходит до верхнего края блока (точка F), откуда его путь значительно затрудняется, так как теперь, чтобы перейти на другой хорошо проводящий слой, он должен преодолеть промежуток с плохой проводимостью. Такое затрудненное распространение тока продолжается до слоя между точками G и H, откуда он по слою с малым сопротивлением доходит до правого контакта в точке Н. Таким образом в рассматриваемом случае сопротивление распространению тока становится тем больше, чем сильнее ориентация слоев превышает угол в 45° .

Крайний случай отклонения ориентации слоев показан на рис. 7г, соответствующем 90° . Здесь уже ток все расстояние между контактами (от левого края блока до правого) вынужден распространяться перпендикулярно слоям с хорошей проводимостью, то есть в условиях высокого сопротивления.

Таким образом, поворот ориентации слоев в блоке приводит к изменению его сопротивления от минимального значения вдоль хорошо проводящих слоев до максимального поперек этих слоев.

9. Сопротивление блока при параметрах графена.

В работе [40] выполнен подробный расчет сопротивления блока размерами $a \times a \times a$ в полном интервале изменения угла α . Показано, что в интервале изменения угла α :

$$0^\circ \leq \alpha \leq \arcsin \left(\frac{-q + \sqrt{2a^2 - q^2}}{2a} \right), \quad (2)$$

сопротивление блока равно:

$$R_{Sh} = \rho_h \frac{q}{r_h a \cos \alpha (\cos \alpha - \sin \alpha)}. \quad (3)$$

В интервале изменения угла α :

$$\arcsin \left(\frac{q + \sqrt{2a^2 - q^2}}{2a} \right) \leq \alpha \leq 90^\circ, \quad (4)$$

сопротивление блока равно:

$$R_{Sg} = \rho_g \frac{r_g \sin \alpha (\sin \alpha - \cos \alpha)}{q (a - r_g \cos \alpha)}. \quad (5)$$

В этих формулах приняты обозначения:

ρ_h – удельное сопротивление материала хорошо проводящей полосы (в случае слоя графена – вдоль этого слоя);

ρ_g – удельное сопротивление материала плохо проводящей полосы (в случае слоя графена – поперек этого слоя);

r_h и r_g – поперечные размеры хорошо и плохо проводящей полос соответственно.

При этом параметр q определяется формулой:

$$q = (r_h + r_g) / N_p, \quad (6)$$

где N_p – нормирующий коэффициент, введенный для устранения неопределенности при $\alpha = 45^\circ$, В работе [40] приняты параметры: $\rho_h = 2,5 \cdot 10^{-8}$ Ом м; $\rho_g = 5,0 \cdot 10^{-4}$ Ом м; $r_h = 0,1778$ нм; $r_g = 0,1778$ нм; $a = 1,43$ нм. При этих параметрах в качестве оптимума принято $N_p = 10$.

При использовании формул (2)-(6) неопределенным остается сопротивление блока при $\alpha = 45^\circ$. Ввиду очевидной непрерывности зависимости R_S от α в этой точке было принято среднее арифметическое из значений сопротивлений R_{Sh} и R_{Sg} на краях интервала по α , определяемого формулами (2) и (4).

В работе [40] на рис. 5 приведена зависимость сопротивления блока от угла α при единственном наборе параметров, соответствующем продольному и

поперечному сопротивлению слоя графена. Однако там же в разделе 19 показано, что решающим фактором, формирующим интегральную проводимость, является проводимость промежутка между слоями, причем для наилучшего соответствия с экспериментом эта проводимость по сравнению с поперечной проводимостью слоя графена должна быть уменьшена в несколько раз. Поэтому представляет интерес, проследить, как меняется зависимость сопротивления блока от угла α при уменьшении проводимости промежутка. Ответ на этот вопрос дает рис. 8, где приведены зависимости сопротивления единичного блока от ориентации слоев графена при различных значениях проводимости промежутка:

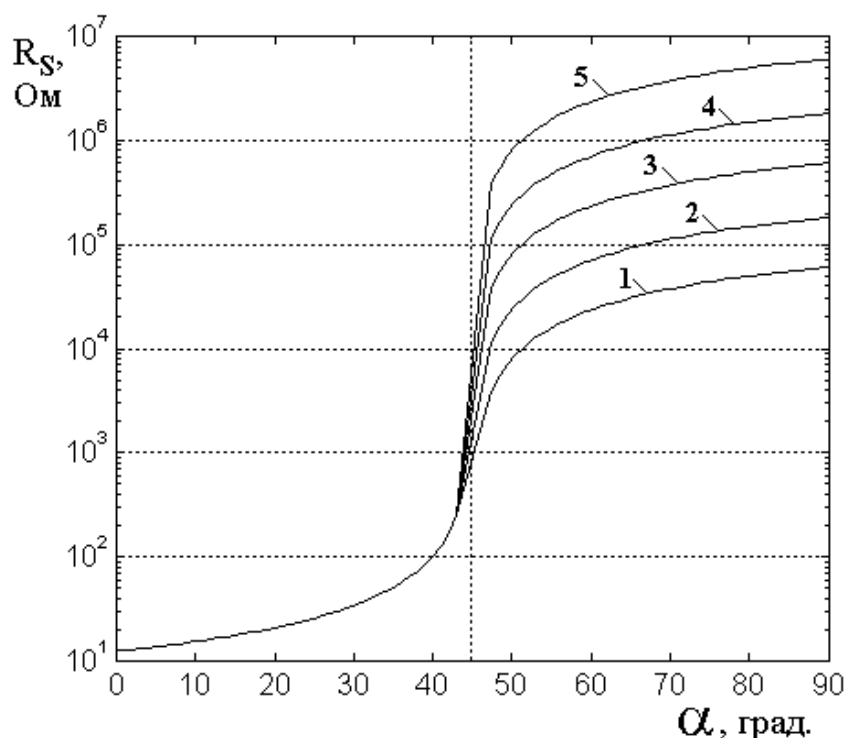


Рис. 8. Зависимость сопротивления одного блока от ориентации слоев графена при различных значениях проводимости промежутка: 1 – $2,000 \cdot 10^3$ См/м; 2 – $0,667 \cdot 10^2$ См/м; 3 – $2,000 \cdot 10^1$ См/м; 4 – $0,667 \cdot 10^2$ См/м; 5 – $2,000 \cdot 10^1$ См/м. Проводимость слоя графена – $4,000 \cdot 10^7$ См/м. Размеры блока: $1,43 \times 1,43$ нм. Толщина слоя графена – 0,2 нм, толщина промежутка – 0,3 нм.

Из рисунка видно, что при уменьшении проводимости промежутка сопротивление блока возрастает, причем рост происходит только при α больше

45° , то есть тогда, когда ток идет преимущественно поперек слоев графена, то есть по полосам с высоким сопротивлением.

Для дальнейшего рассмотрения примем за основу кривую 1, для которой сопротивления блока при трех принятых выше характерных ориентациях (0° , 45° , 90°) приведены в таблице №5.

Таблица №5. Сопротивление блока при различных ориентациях слоев графена.

Ориентация слоев графена (град.)	Сопротивление единичного блока (Ом)
0	12,5
45	2085,7
90	59473,0

Приведенные в таблице значения соответствуют расчету по формулам (2)-(6) при параметрах, принятых на рис. 8, а значение R_S при 45° положено средним между значениями 253,27 Ом при $\alpha = 43^\circ$ и 3918,10 Ом при $\alpha = 47^\circ$.

10. Сопротивление единичного поля.

Обратимся теперь к расчету сопротивления единичного поля в целом. Возьмем за основу клеточную дискретизацию поля, представленную на рис. 3. Разделим поле на каналы по схеме, показанной на рис. 5. Учитывая статистический характер рассмотрения, положим, что поле образовано одинаковыми каналами с одинаковым набором и распределением блоков. Будем считать, что относительное содержание нейтральных блоков в таком обобщенном канале такое же, как относительное содержание нейтральных блоков в поле в целом. Остающиеся блоки, не являющиеся нейтральными, будем считать распределенными по трем характерным ориентациям слоев 0° , 45° , 90° в равной мере.

В таблице №6 приведены количества клеток нейтральных и соответствующих различным ориентациям, усредненные по всем полям соответствующих образцов.

Таблица №6. Количество клеток по ориентациям слоев. Сумма значений по каждой строке таблицы равна полному количеству клеток в единичном поле (всего 25 клеток).

№ обр.	Клетки нейтральные	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 45^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
1	8,5000	5,5000	5,5000	5,5000
2-3	12,8750	4,0417	4,0417	4,0417
4-5	13,2456	3,9181	3,9181	3,9181

Будем считать, что нейтральные клетки по проводимости имеют те же значения, что и соответствующие 45 градусам, то есть второй и четвертый столбцы таблицы можно объединить, в результате чего получаем таблицу №7.

Таблица №7. Обобщенное количество клеток по ориентациям слоев. Построчные суммы значений в этой таблице также равны 25.

№ обр.	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 45^\circ +$ нейтральные	$\alpha = 90^\circ$
1	5,5000	14,0000	5,5000
2-3	4,0417	16,9167	4,0417
4-5	3,9181	17,1637	3,9181

Для дальнейшего рассмотрения важны относительные количества клеток по ориентациям слоев, приведенные в таблице №8.

Таблица №8. Относительное количество клеток по ориентациям слоев.
Построчные суммы значений в этой таблице равны единице.

№ обр.	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 45^\circ +$ нейтральные	$\alpha = 90^\circ$
1	0,2200	0,5600	0,2200
2-3	0,1617	0,6767	0,1617
4-5	0,1567	0,6865	0,1567

Замечание. Будем считать клетки – эквивалентными блокам в работе [40].
Здесь размер клеток несколько другой (здесь – 2×2 нм, там – $1,43 \times 1,43$ нм), однако будем считать, что электрические параметры блоков, определяемые ориентацией слоев, такие же, как клеток, так что относительные сопротивления и проводимости в силу взаимного подобия сохраняются.

Будем полагать далее, что количества блоков тех и других ориентаций по длине каждого канала распределены в таких же соотношениях, как клетки по ориентациям слоев на полном поле, то есть в соответствии с таблицей №8.

11. Переход к удельным параметрам.

Для получения удельной проводимости надо брать число блоков на единице длины, каковой в системе СИ является один метр. При размерах кубического блока $1,43 \times 1,43$ нм – в одном канале – 10 блоков, в одном метре – $6,9930 \cdot 10^8$ блоков. Умножая относительное число клеток, приведенное в таблице №8, на полное число блоков на одном метре, получаем количество блоков в одном метре по ориентациям, приведенное в таблице №9.

Таблица 9. Количество блоков в одном метре по ориентациям.

№ обр.	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 45^\circ +$ нейтральные	$\alpha = 90^\circ$
1	$1,538 \cdot 10^8$	$3,9161 \cdot 10^8$	$1,538 \cdot 10^8$
2-3	$1,1308 \cdot 10^8$	$4,7322 \cdot 10^8$	$1,1308 \cdot 10^8$
4-5	$1,0958 \cdot 10^8$	$4,8007 \cdot 10^8$	$1,0958 \cdot 10^8$

Далее будем использовать значения сопротивлений одного блока при различных ориентациях слоев графена, приведенные в таблице №5. Умножая количество блоков на одном метре на сопротивление блока по таблице №5, получаем полное сопротивление канала на том же метре, приведенное в таблице №10.

Таблица №10. Полное сопротивление канала на одном метре.

№ обр.	$\alpha = 0^\circ$	$\alpha = 45^\circ +$ нейтральные	$\alpha = 90^\circ$	Сумма
1	$1,9225 \cdot 10^9$	$8,1678 \cdot 10^{11}$	$9,1469 \cdot 10^{12}$	$9,9657 \cdot 10^{12}$
2-3	$1,4135 \cdot 10^9$	$9,8699 \cdot 10^{11}$	$6,7252 \cdot 10^{12}$	$7,7136 \cdot 10^{12}$
4-5	$1,3698 \cdot 10^9$	$1,0013 \cdot 10^{12}$	$6,5171 \cdot 10^{12}$	$7,5198 \cdot 10^{12}$

Из этой таблицы можно видеть, что основную роль в формировании сопротивления канала в целом играют блоки, для которых $\alpha = 90^\circ$. В самом деле, максимальный вклад в сумму, приведенную в последнем столбце таблицы, обеспечивают слагаемые в столбце, где $\alpha = 90^\circ$, тогда как вклад слагаемых двух других столбцов значительно меньше.

При размере блока 1,43 нм (то есть при такой же ширине канала) полное число каналов на поперечной площади в один квадратный метр равно $4,8902 \cdot 10^{17}$. Для получения удельного сопротивления надо найти сопротивление каналов метровой длины, соединенных параллельно на площади одного квадратного метра. Таким образом, в соответствии с правилами параллельного соединения, то есть разделяя суммарное сопротивление одного канала на число каналов, получаем удельное сопротивление и соответственно удельную проводимость, приведенные в таблице №11.

Таблица №11. Удельное сопротивление и удельная проводимость.

№ обр.	Сопротивление удельное (Ом·м)	Проводимость удельная (См/м)
1	$2,0379 \cdot 10^{-5}$	$4,907 \cdot 10^4$
2-3	$1,5774 \cdot 10^{-5}$	$6,340 \cdot 10^4$
4-5	$1,5377 \cdot 10^{-5}$	$6,503 \cdot 10^4$

12. Нормировка с учетом сопротивлений промежутков между слоями.

Приведенные в таблице данные получены из анализа структуры образцов, полученной по картам, снятым методом электронной микроскопии (рис. 1). В то же время, из таблицы №1 можно видеть, что полученные здесь значения проводимости значительно превышают полученные методом четырех контактов.

По-видимому, возможны две причины такого превышения. Во-первых, как показано в работе [40], значительную роль в формировании проводимости структуры в целом играет сопротивление промежутков между слоями графена. Из рис. 8 можно видеть, что уменьшение проводимости промежутка на порядок приводит к такому же уменьшению проводимости в целом. В проделанном выше расчете проводимость промежутков принята равной $2 \cdot 10^3$ См/м (кривая 1 на рис. 8). В рамках настоящей работы было установлено, что для наилучшего согласия с экспериментом проводимость промежутков надо несколько уменьшить, то есть ввести нормирующий коэффициент, равный 0,2222 (то есть разделить на 4,5). Вследствие преобладающей роли в формировании сопротивления играют блоки, для которых $\alpha > 45^\circ$ (как это видно из рис. 8), а также ввиду линейности формулы (5) по ρ_g , проводимость блока в целом также меняется в том же соотношении, что и для промежутков, то есть ее тоже надо умножать на тот же коэффициент. Поскольку, как видно из таблицы №10, основной вклад в проводимость канала обеспечивают блоки с $\alpha = 90^\circ$, то полная проводимость канала в целом меняется в том же отношении. Сопротивление

меняется с тем же коэффициентом в обратном отношении. В результате такой нормировки таблица №11 заменяется на таблицу №12.

Таблица №12. Нормированные удельное сопротивление и удельная проводимость.

№ обр.	Сопротивление удельное (Ом·м)	Проводимость удельная (См/м)
1	$9,1706 \cdot 10^{-5}$	$1,0904 \cdot 10^4$
2-3	$7,0983 \cdot 10^{-5}$	$1,4089 \cdot 10^4$
4-5	$6,9107 \cdot 10^{-5}$	$1,4451 \cdot 10^4$

13. Выявление роли заполнения клеток периодическими структурами.

Из таблицы №12 можно видеть, что проводимость по сравнению с полученной контактным методом, все еще остается достаточно высокой. Причиной такого дополнительного превышения может быть то обстоятельство, что в процессе клеточной дискретизации, приведенной на рис. 3, клетки заполнялись периодическими структурами полностью, тогда как из реальных клеток видно, что периодическим заполнение можно считать лишь частично. Более того, слои в пределах одной клетки часто имеют изогнутый, прерывающийся и даже иногда разветвляющийся характер. На такое обстоятельство указывалось в работе [40, раздел 10], для чего там был введен в рассмотрение коэффициент заполнения клеток. Рассмотрим учет заполнения для исследуемых здесь образцов более подробно.

14. Оценка коэффициента заполнения.

Рассмотрим общую схему оценки коэффициента заполнения. Для расчета будем использовать метод бинарной дискретизации, подобный предложенному в работах [42-44] для исследования структуры шунгита методом электросиловой микроскопии.

Поскольку каждая карта содержит 16 полей, а каждое поле по 25 клеток, то полный расчет коэффициентов заполнения в каждой клетке с последующим усреднением является крайне громоздким, поэтому оценка коэффициента заполнения производилась по отдельным статистическим выборкам в два этапа.

Сначала на каждой карте выбирались поля по схеме – 1 – 5 – 9 – 13 – 16 или другой близкой так, чтобы поля были расставлены на примерно одинаковые промежутки. Из полной карты каждого поля, содержащей 25 клеток, выбирались пять клеток по схеме – 3 – 8 – 13 – 18 – 23 или другой близкой так, чтобы клетки были расставлены на примерно одинаковые промежутки.

Размеры клеток полей равнялись 2x2 нм. На каждую из этих клеток накладывалась сетка с ячейками 0,2x0,2 нм, то есть всего имевшая 100 квадратных ячеек (по каждому размеру клетки по 10 ячеек). Далее в этой сетке ячейки, которые содержат черного цвета больше половины площади – окрашивались в черный цвет, а ячейки, которые содержат черного цвета меньше половины площади – окрашивались в белый цвет.

Схема такой бинарной дискретизации для типичных случаев, выбранных для трех образцов, иллюстрируется рис. 9.

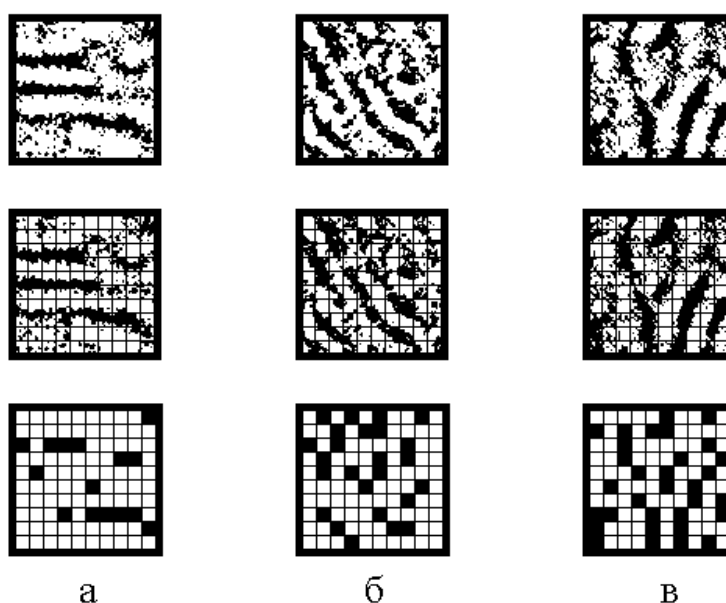


Рис. 9. Схема бинарной дискретизации клеток для различных образцов. а – образец №1, проводимость – 600 См/м – 15 черных ячеек; б – образец №3, проводимость – 1500 См/м – 25 черных ячеек, в – образец №5, проводимость – 2500 См/м – 32 черных ячеек.

На рис. 9 в верхнем ряду приведены исходные клетки, в среднем ряду – клетки с наложенной сеткой, в нижнем ряду – клетки, подвергнутые бинарной дискретизации. В нижнем ряду подсчитывается количество черных ячеек. Отношение этого количества к полному числу ячеек клетки дает удвоенный коэффициент заполнения. Таким он принят по определению в работе [40]. При полном заполнении проводящая фаза занимает в два раза меньше места, поэтому в этом случае максимальный коэффициент заполнения равен 0,5. Таким образом нормированный коэффициент заполнения равен удвоенному, разделенному на два.

Ввиду крайней громоздкости полного расчета коэффициент заполнения определялся только для образцов №1, №3 и №5. Можно полагать, что такой выбор был оправдан сходством структур образцов №2 и №3 а также образцов №4 и №5, поэтому из каждой пары было выбрано только по одному образцу.

Для каждого образца из всех 16 полей было выбрано поле, по виду структуры наиболее типичное для данного образца. Далее из такого поля были выбраны пять клеток по приведенной выше схеме.

Замечание. Используемая здесь схема статистической выборки позволяет свести огромное количество требуемых вычислений, к сравнительно небольшому их числу. Однако, разумеется, выборка по приведенной выше схеме является довольно грубой и в некоторой степени носит субъективный характер. Однако, ввиду видимой однородности структуры исследованных образцов, отклонение от средних параметров которых, согласно таблицам №3 и №4, не превышает 30%, можно полагать, что проведенная здесь выборка также отражает среднее значение с такой же или достаточно близкой степенью достоверности.

Результаты расчета и полученные коэффициенты заполнения приведены в таблице №13.

Таблица №13. Количество черных ячеек и коэффициент заполнения.

№ образца	1	3	5
№ клетки			
1	15	25	30
2	19	15	32
3	23	29	27
4	17	31	23
5	25	30	41
Среднее по клеткам	$19,8000 \pm 3,7094$	$26,0000 \pm 5,8652$	$30,6000 \pm 6,0208$
Среднее на одну ячейку	$0,1980 \pm 0,0371$	$0,2600 \pm 0,0586$	$0,3060 \pm 0,0602$
Коэффициент заполнения	$0,0990 \pm 0,0186$	$0,1300 \pm 0,0263$	$0,1530 \pm 0,0301$

Из таблицы можно видеть, что в пределах принятой выборки отклонение от среднего не превышает 20%., что, учитывая ограниченность выборки, можно считать вполне допустимым.

15. Проводимость с учетом заполнения.

Рассмотрим теперь проводимость с учетом заполнения. Полученные в разделе 12 значения проводимости (последний столбец в таблице №12) соответствуют полному заполнению клеток периодическим структурами, то есть значению коэффициента заполнения, равному 0,5.

Можно полагать, что проводимость при частично заполненных клетках зависит от коэффициента заполнения линейным образом. Такое предположение позволяет получить значения проводимости, соответствующие промежуточным величинам коэффициента заполнения. Схема получения проводимости для исследуемых образцов показана на рис. 10.

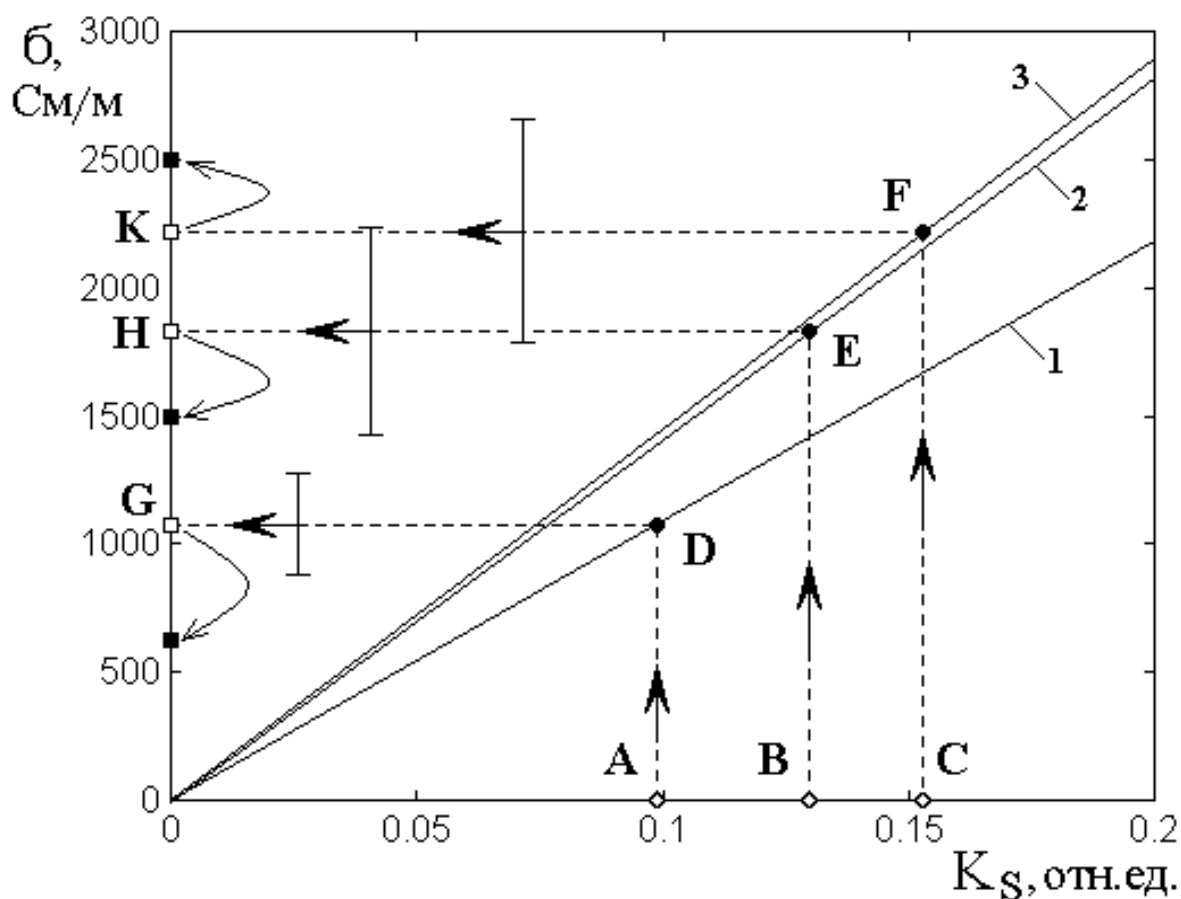


Рис. 10. Схема получения значений проводимости на основе зависимости проводимости от коэффициента заполнения и приведенных в таблице №13 значений этих коэффициентов. 1-3 – линейные зависимости проводимости от коэффициента заполнения, построенные по формулам: 1 – $\sigma_S = 1,0904 \cdot 10^4 K_S$; 2 – $\sigma_S = 1,4089 \cdot 10^4 K_S$; 3 – $\sigma_S = 1,4451 \cdot 10^4 K_S$. Черные квадраты на вертикальной оси слева – значения проводимости, полученные в эксперименте по методу четырех контактов.

На рисунке прямые 1-3 дают зависимость проводимости от заполнения с учетом данных таблицы №12. Пути определения проводимости при заданном коэффициенте заполнения следующие:

для образца 1: $A \rightarrow D \rightarrow G$;

для образцов 2-3: $B \rightarrow E \rightarrow H$;

для образцов 4-5: $C \rightarrow F \rightarrow K$.

Пределы отклонений соответствуют данным таблицы №13.

Для получения значения проводимости с учетом заполнения следует данные таблицы №13 умножить на соответствующие коэффициенты заполнения. Получаемые результаты приведены в таблице №14.

Таблица №14. Нормированная (на 0,2222) проводимость с учетом заполнения.

№ обр.	Проводимость исходная	Проводимость нормированная	Проводимость с учетом заполнения
1	$4,907 \cdot 10^4 \text{ См/м}$	$1,0904 \cdot 10^4 \text{ См/м}$	1079,5 См/м
2-3	$6,340 \cdot 10^4 \text{ См/м}$	$1,4089 \cdot 10^4 \text{ См/м}$	1831,6 См/м
4-5	$6,503 \cdot 10^4 \text{ См/м}$	$1,4451 \cdot 10^4 \text{ См/м}$	2211,0 См/м

В таблице №15 проведено сравнение проводимости расчетной, то есть полученной из структуры слоев графена методом электронной микроскопии, с интегральной проводимостью, полученной в эксперименте методом четырех контактов.

Таблица №15. Сравнение проводимости расчетной с экспериментальной.

№ обр.	Проводимость с учетом заполнения (из структуры слоев графена)	Проводимость из эксперимента (по методу четырех контактов)
1	$1079,5 \pm 201,6 \text{ См/м}$	600 См/м
2-3	$1831,5 \pm 412,8 \text{ См/м}$	1500 См/м
4-5	$2211,0 \pm 434,9 \text{ См/м}$	2500 См/м

Из таблицы видно, что для образцов 2-5 проводимость из эксперимента находится в пределах отклонения, а для образца 1 проводимость из эксперимента несколько выходит за пределы отклонения, но остается близкой.

Отклонение относительно экспериментальной величины для образца №1 составляет около 79%, а для образцов 2-3 и 4-5 – 22% и 11% соответственно. Среднее из этих трех величин равно 37%. Можно полагать, что именно эту величину следует считать средней точностью определения удельной проводимости углеродной составляющей шунгита по карте, получаемой методом электронной микроскопии.

16. Некоторые заключительные замечания.

Полученные в настоящей работе данные, связывающие проводимость углеродной составляющей шунгита с ее структурой, по-видимому, не являются вполне очевидными, поэтому остановимся на их интерпретации несколько подробнее.

На рис. 11 в качестве иллюстрации представлены типичные картины полей для двух образцов с сильно различающимися проводимостями.

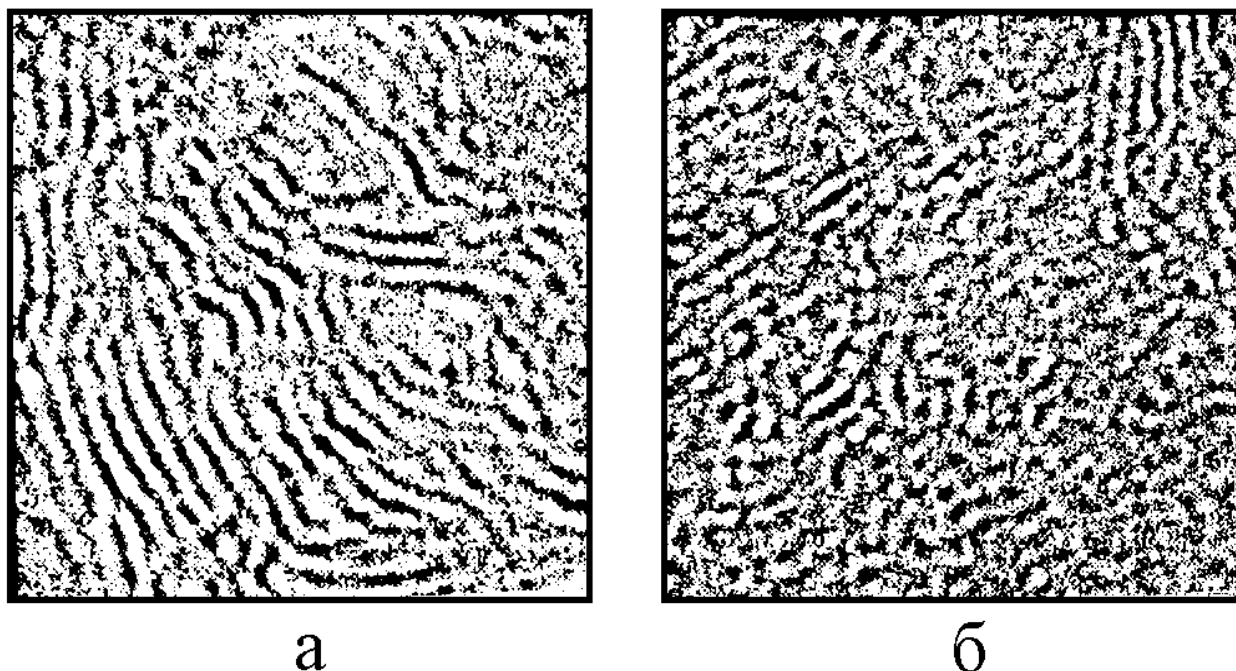


Рис. 11. Типичные примеры полей для образцов с малой (а) и большой (б) проводимостями. а – образец 1, проводимость 600 См/м; б – образец 5, проводимость 2500 См/м.

Из рисунка можно видеть, что структура, представленная на левом поле (а), является более четкой в том отношении, что содержит множество протяженных лент и хорошо выраженных графеновых пачек, тогда как структура, представленная на правом поле (б), является менее четкой в том отношении, что в ней слои графена в большинстве случаев перепутаны почти хаотическим образом. Обращая внимание на проводимость, получаем, что более четкой структуре соответствует меньшая проводимость, а менее четкой – большая,

Такой вывод на первый взгляд представляется парадоксальным, так как более четкая структура соответствует большему числу хорошо выраженных лент и протяженных пачек, вдоль слоев которых ток идет с меньшим сопротивлением. То есть в случае четкой структуры сопротивление должно быть малым, а проводимость большой. Однако экспериментальные результаты говорят об обратном.

С другой стороны, как показано в разделе 11, основное сопротивление обеспечивают слои графена, ориентированные поперек направления распространения тока. При этом, чем более четко оформлены такие слои, тем больше должно быть их суммарное сопротивление.

Если считать, что в четкой структуре явно наблюдаемых слоев больше, чем в нечеткой, то в такой структуре и слоев с высоким сопротивлением соответственно больше, так что сопротивление четкой структуры получается большим, чем нечеткой.

Из таблицы №2 видно, что в образцах №2-3 и №4-5 нейтральных клеток больше, чем в образце №1, то есть их структура менее четкая и слоев с ориентацией, перпендикулярной направлению тока, меньше, чем в образце №1, поэтому и проводимость этих образцов больше, чем образца №1.

Таким образом, упомянутый выше парадокс в значительной степени разрешается. Тем не менее, авторы считают своим долгом отметить, что проведенное здесь исследование выполнено на небольшом количестве образцов. В самом деле, как проводимости, так и структуры образцов №2-3 и №4-5 различаются в довольно небольшой степени, тогда как образец с существенными отличиями, то есть №1, присутствует всего в единственном числе. Приведенная на рис. 4 зависимость нормированного количества нейтральных клеток от проводимости для различных образцов, хотя и аппроксимирована возрастающей прямой, однако пределы отклонений слишком велики, чтобы полученную закономерность можно было признать безупречной. Поэтому авторы с целью получения более ясного результата предполагают продолжить исследование на

большем количестве образцов с более значительно различающимися значениями проводимости.

Заключение.

В настоящей работе исследовано влияние структуры углеродной составляющей графеносодержащего шунгита на его электрическую проводимость. Основные результаты работы сводятся к следующему.

Отмечено, что важнейшей областью применения шунгита является создание экранов большой площади, надежно экранирующих электромагнитное излучение в широком диапазоне частот. Главным фактором, определяющим экранирующие способности шунгита, является его электрическая проводимость. Проводящие свойства шунгита обеспечены содержанием в его составе значительного количества углерода, структурированного в виде отдельных слоев графена, многослойных графеновых пачек, протяженных лент и округлых глобул.

В качестве объекта исследования выбраны пять образцов шунгита из трех различных месторождений, имеющие одинаковое содержание углерода, равное 97%. Столь высокая концентрация углерода позволила с достаточным приближением считать интегральную проводимость углеродной составляющей равной интегральной проводимости образцов в целом. Было установлено, что интегральная проводимость образцов, измеренная методом четырех контактов, меняется в пределах от 600 См/м до 2500 См/м.

Для интерпретации столь сильного разброса данных при одинаковой концентрации было предпринято исследование структуры углеродной составляющей образцов на наноуровне, выполненное методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. Этим методом на срезах образцов были сняты карты поверхностного распределения слоев графена и графеновых пачек.

Для анализа проводимости образцов на основании полученных карт был использован метод независимых каналов, развитый в более ранней работе.

Метод предполагает представление образца в виде совокупности параллельных токоведущих каналов, причем интегральная проводимость образца определяется параллельным соединением всех каналов на единице объема образца. Отмечено, что главным фактором, определяющим проводимость шунгита при хаотическом распределении пачек, является сильная анизотропия проводимости вдоль и поперек единичного слоя графена, достигающая трех порядков. Метод включает в себя разбиение канала на кубические пространственные блоки, размер которых близок к размеру единичной графеновой пачки. Последовательное соединение блоков с учетом ориентации слоев графена определяет суммарное сопротивление каждого отдельного канала, а параллельное соединение каналов дает удельную проводимость образца в целом.

Отмечена необходимость статистической обработки полученных результатов, как в пределах каждой карты, так и для нескольких карт на образце в целом. Ввиду высокой трудоемкости статистического анализа карты в целом, для получения количественных характеристик вся карта разбивалась на ряд более мелких участков – полей, количественный анализ которых был доступен достаточно простыми средствами, после чего полученные результаты усреднялись по всей площади карты. Было установлено, что для минимальной трудоемкости вычислений оптимальный размер поля должен в несколько раз превышать типичный размер графеновой пачки.

Для анализа непосредственно поля использовался метод клеточной дискретизации, состоящий в разбиении поля на отдельные клетки, размер которых был близок к размеру графеновой пачки. Было установлено, что характер структуры в пределах каждой клетки имеет два варианта: первый, когда слои графена имеют четко выраженную пространственную ориентацию и второй, когда выраженная ориентация отсутствует, то есть относительно ориентации клетки являются нейтральными.

Выполнен количественный анализ нейтральных клеток по всем образцам. Показано, что нормированное количество нейтральных клеток прямо пропорционально удельной проводимости образца, откуда сделан вывод о том,

что менее четко выраженная структура образца обеспечивает для него большую проводимость.

Выполнен анализ ориентации слоев графена в клетках с явно выраженным преимущественным их направлением. Установлено, что по характерным направлениям 0° , 45° и 90° ориентации слоев графена распределены примерно одинаковым образом.

Для рассмотрения пространственной структуры канала клетка отождествлена с боковой проекцией блока по двум координатам, тогда как по третьей координате изменение структуры блока отсутствует.

Получена зависимость сопротивления блока от ориентации слоев графена. Показано, что сопротивление блока при протекании тока поперек слоев графена более чем на три порядка превышает сопротивление блока при протекании тока вдоль слоев графена. Показано, что главную роль в формировании полного сопротивления канала играют блоки, в которых слои графена ориентированы поперек направления тока.

В предположении полного заполнения клеток периодическими структурами, ориентированными вдоль преимущественного направления слоев, определены сопротивления каналов в случае равного распределения ориентаций по клеткам, остающимся после исключения нейтральных клеток. Путем статистического усреднения определено сопротивление одного типичного канала, длина которого равна единице в принятой системе единиц (здесь – в системе СИ). Путем суммирования по структуре, состоящей из таких каналов для единицы объема, получена удельная проводимость образца в целом.

Установлено, что полученные значения проводимости для всех образцов превышают измеренные контактным методом до нескольких раз. В качестве причин превышения отмечено отсутствие учета влияния достаточно низкой проводимости промежутков между слоями и пачками, а также отсутствие учета неполного заполнения клеток периодическими структурами. Показано, что оптимальным в плане соответствия эксперименту является введение нормировочного коэффициента для проводимости промежутков равного 0,2222.

Для учета заполнения блоков периодическими структурами выполнена бинарная дискретизация наиболее типичных блоков с разрешением до 0,2 нм, что близко к толщине слоя графена. Проведена статистическая выборка блоков для бинарной дискретизации, учитывающая равномерное распределение анализируемых блоков по площади полей и полей по площади карты в целом. По сделанной выборке получены усредненные коэффициенты заполнения углеродом, составляющие от 0,10 до 0,15 объема блока.

С учетом нормировки проводимости промежутков и коэффициента заполнения блоков получена интегральная проводимость для всех образцов. Показано, что полученные значения близки к измеренным контактным методом, причем отклонение не превышает 37%.

Кратко обсуждена качественная причина кажущегося парадоксальным увеличения интегральной проводимости при уменьшении структурированности углерода. Отмечено, что главной причиной такого увеличения может служить уменьшение вклада слоев графена с высоким сопротивлением, ориентированных поперек направления протекания тока. Уменьшение такого вклада имеет место из-за уменьшения самого факта существования таких слоев при уменьшении структурированности углерода.

Финансирование.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, частично поддержана грантом РФФИ: № 20-55-53019 ГФЕН_а, грантами РНФ: № 21-72-20048 и № 21-47-00019 и грантом Правительства Республики Коми и РФФИ № 20-42-110004, р_а.

Литература

1. Луцев Л.В., Николайчук Г.А., Петров В.В., Яковлев С.В. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение. *Нанотехника*. 2008. №10. С.37-43.

2. Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона. *Радиотехника и Электроника*. 2003. Т.48. №2. С.196-209.
3. Островский О.С., Одаренко Е.Н., Шматько А.А. Защитные экраны и поглотители электромагнитных волн. *Физическая инженерия поверхности*. 2003. Т.1. №2. С.161-172.
4. Антонов А.С., Панина Л.В., Сарычев А.К. Высокочастотная магнитная проницаемость композитных материалов, содержащих карбонильное железо. *Журнал технической физики*. 1989. Т.59. №6. С.88-94.
5. Мошников И.А., Ковалевский В.В., Лазарева Т.Н., Петров А.В. Использование шунгитовых пород в создании радиоэкранирующих композиционных материалов. *Материалы совещания «Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минералогия северо-запада России»*. Петрозаводск, Институт геологии КарНЦ РАН. 2007. С.272-274.
6. Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита. *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки*. 2012. №4. С.103-108.
7. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. *Письма в журнал технической физики*. 2009. Т.35. №9. С.44-48.
8. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Микроволновые и оптические свойства многофункциональных экранов электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита. *Сборник трудов. 4-й международной конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов»*. Беларусь, Минск. 2009. С.23-25.
9. Борисов П.А. *Карельские шунгиты*. Петрозаводск, Госиздат КФССР. 1956. 92 с.
10. Филиппов М.М. *Шунгитовые породы Онежской структуры*. Петрозаводск, Карельский НЦ РАН. 2002. 146 с.

11. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. *Шунгиты – новое углеродистое сырье*. Петрозаводск, Карелия. 1984. 182 с.
12. Филиппов М.М., Медведев П.П., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии. *Литология и полезные ископаемые*. 1998. №3. С.323-332.
13. Melezhik V.A., Filippov M.M., Romashkin A.E. A giant paleoproterozoic deposit of shungite in NW Russia. *Ore Geology Reviews*. 2004. V.24. P.135-154.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.08.003>
14. Родионов В.В. *Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами*. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Курск. 2014. 22 с.
15. Emelyanov S.G., Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Dobromyslov M.B. Mechanisms of microwave absorption in carbon compounds from shungite. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2013. V.5. №4. P.40233-2013
16. Кузьменко А.П., Родионов В.В., Харсеев В.А. Гиперфуллереновые углеродные нанобразования как порошковый наполнитель для поглощения СВЧ-излучения. *Нанотехника*. 2013. №4 (36). С.35-36.
17. Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Emelyanov S.G., Chervyakov L.M., Dobromyslov M.B. Microwave properties of carbon nanotubes grown by pyrolysis of ethanol on nickel catalyst. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2014. V.6. №3. P. 30372-2014
18. Бойправ О.В., Айад Х.А.Э., Лыньков Л.М. Радиоэкранирующие свойства никельсодержащего активированного угля. *Письма в журнал технической физики*. 2019. Т.45. №12. С.52-54.
<http://doi.org/10.21883/PJTF.2019.12.47921.17225>
19. Савенков Г.Г., Морозов В.А., Украинцева Т.В., Кац В.М., Зегря Г.Г., Илюшин М.А. Влияние добавок шунгита на электрический пробой перхлората аммония. *Письма в журнал технической физики*. 2019. Т.45. №19. С.44-46.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.19.48318.17847>

20. Голубев Е.А., Антонец И.В., Щеглов В.И. *Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов*. Сыктывкар, Изд.СыктГУ. 2017. 148 с.
21. Golubev Ye.A., Antonets I.V., Shcheglov V.I. Static and dynamic conductivity of nanostructured carbonaceous shungite geomaterials. *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V.226. №3. P.195-203.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.033>
22. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. *Письма в журнал технической физики*. 2018. Т.44. №9. С.12-18.
<http://doi.org/10.21883/PJTF.2018.09.46060.16883>
23. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование проводимости графеносодержащего шунгита волноводным методом. *Сборник трудов Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии»*. Витебск, Беларусь. 2017. С.6-9.
24. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. *Сборник трудов конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах»*. Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала. 2017. С.432-436.
25. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. *Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы»*. Москва, НИУ МЭИ. 2017. С.135-147.
26. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Влияние подложки на отражающие и пропускающие свойства двухслойной проводящей структуры. *Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы»*. Москва, НИУ МЭИ. 2017. С.166-182.

27. Ковалевский В.В. Углеродистое вещество шунгитовых пород: структура, генезис, классификация. *Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук*. Петрозаводск. 2007. 39 с.
28. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. О техническом графене – восстановленном оксиде графена – и его природном аналоге – шунгите. *Журнал технической физики*. 2016. Т.86. №7. С.74-80.
29. Голубев Е.А., Уляшев В.В., Велигжанин А.А. Пористость и структурные параметры шунгитов Карелии по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и микроскопии. *Кристаллография*. 2016. Т.61. №1. С.74-85. <https://doi.org/10.7868/S0023476116010070>
30. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене. *Успехи физических наук*. 2008. Т.178. №7. С.776-780. <https://doi.org/10.1070/PU2008v051n07ABEH006575>
31. Hill E.W., Geim A.K., Novoselov K., Schedin F., Blake P. Graphene spin valve devices. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2006. V.42. №10. P.2694-2696. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.878852>
32. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Влияние структурных параметров шунгита на его электропроводящие свойства. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2017. №5. <http://jre.cplire.ru/jre/may17/11/text.pdf>
33. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Модельное представление микроструктуры, проводимости и СВЧ свойств графеносодержащего шунгита. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2017. №9. <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf>.
34. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Модельное представление микроструктуры шунгита в связи с его электропроводящими свойствами. *Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы»*. Москва, НИУ МЭИ. 2017. С.148-165.

35. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение модели двухкомпонентной среды для оценки электрической проводимости шунгита. *Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы»*. Москва, НИУ МЭИ. 2017. С.183-193.
36. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение электросиловой спектроскопии для геометрического моделирования структуры шунгита. *Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы»*. Москва, НИУ МЭИ. 2017. С.194-206.
37. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных свойств графеносодержащего шунгита по данным рентгеноспектрального элементного анализа. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*. 2019. №4. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2019.4.1>
38. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение гармонического анализа данных рентгеновской спектроскопии для изучения структуры графеносодержащего шунгита. *Сборник трудов XXVII Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)»*. Москва, НИУ МЭИ. 2019. С.227-237.
39. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Дискретная модель интегральной проводимости графеносодержащего шунгита. *Сборник трудов XXVII Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)»*. Москва, НИУ МЭИ. 2019. С.238-245.
40. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение метода независимых каналов для определения электрической проводимости графеносодержащего шунгита. *Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]*. 2021. №7. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.7.6>

41. Березкин В.И. *Формирование, строение, свойства замкнутых частиц углерода и структур на их основе*. Диссертация на соискание ученой степени д.ф.-м.н. Великий Новгород. 2009. 333 с.
42. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 1. Концентрация углерода. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2018. №8. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.8.5>
43. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 2. Дискретность структуры. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2018. №8. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.8.6>
44. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 3. Удельная проводимость. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2018. №9. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.9.1>

Для цитирования:

Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Влияние структуры углеродной составляющей графеносодержащего шунгита на его электрическую проводимость. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2021. №8. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.8.18>