

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2026.1.11>

УДК: 537.874; 537.624

АНИЗОТРОПИЯ ЛОКАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОСИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

И.В. Антонец ¹, Е.А. Голубев ², 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 18 ноября 2025 г.

Аннотация. Рассмотрена возможность применения метода резистивной сетки для исследования анизотропии локальной проводимости графеносодержащего шунгита. Отмечена важность постановки задачи для создания экранов электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне. С помощью метода электросиловой микроскопии получены карты распределения углерода и кварца в образцах с малым, средним и высоким содержанием углерода. Выполнена бинарная дискретизация полученных карт. На основе дискретизированных карт выполнено построение резистивных сеток. Поострены зависимости сопротивления карт от номинала сопротивления ячейки кварца. Выявлены два вида таких зависимостей: возрастание с насыщением и возрастание линейное. Показано, что зависимость с насыщением обусловлена наличием сквозного канала, а зависимость линейная – его отсутствием. Для выявления анизотропии рассмотрены сопротивления карт в двух ориентациях – в исходной и в повернутой относительно исходной на 90

градусов. Введен параметр анизотропии, равный отношению разности сопротивлений карты до поворота и после него к сумме тех же сопротивлений до и после поворота. Установлено, что для образцов с малым и большим содержанием углерода параметр анизотропии составляет около 0,06-0,07 отн.ед., тогда как для образцов со средним содержанием углерода параметр анизотропии значительно увеличивается, достигая 0,24 отн.ед. Приведены некоторые рекомендации для дальнейшего развития работы.

Ключевые слова: графеносодержащий шунгит, электросиловая микроскопия, резистивная сетка, анизотропия.

Финансирование: Экспериментальное исследование выполнено в рамках госзадания ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина» № 075-03-2024-162 по теме «Влияние структуры на статические и динамические электропроводящие свойства разупорядоченного углерода», карты структурных элементов ЭСМ и ВРЭМ получены в рамках НИР Института геологии им. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ Уро РАН, теоретическая и статистическая обработка результатов проведена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

Автор для переписки: Щеглов Владимир Игнатьевич, vshcheg@cplire.ru

Введение

Одной из важных задач техники СВЧ является создание планарных структур, надежно экранирующих электромагнитное излучение. Перспективной средой для таких структур является природный материал шунгит, обладающий высокой экранирующей способностью [1-14].

Проводящая способность шунгита обеспечивается собранными в пачки слоями графена [15-18], перемежающимися непроводящими включениями из кварца [9, 19, 20].

Главным параметром, определяющим интегральную проводимость шунгита, является объемное содержание углерода.

Весьма удобным методом, позволяющим определить конфигурацию и взаимное распределение проводящих и непроводящих областей на поверхности образца, является метод электросиловой микроскопии [21-23].

В работе [24] такой метод применен для определения концентрации углерода по картам микроскопии в образцах шунгита с содержанием углерода – от 3 до 98 %. Для определения удельной проводимости была предложена схема с использованием калибровочных кривых [25, 26], однако количественная обработка получаемых результатов явилась довольно громоздкой.

В работе [27] предложено значительно более простое определение удельной проводимости шунгита по подобным картам, представляемым в виде резистивной сетки [28, 29]. Сопоставление локальных измерений с интегральными данными, получаемыми методом четырех контактов, выявило хорошее соответствие.

В качестве важнейшего фактора, влияющего на локальный характер распределения проводимости, отмечена анизотропия шунгита, обусловленная его природным происхождением.

Настоящая работа является продолжением работы [27] и призвана определить характер и роль анизотропии шунгита, оказывающей существенное влияние на его проводящие свойства. Исследование выполнено тем же методом резистивной сетки, примененным при двух характерных ориентациях образца,

различающихся на 90 градусов. Полученные результаты сопоставлены с данными эксперимента при различных значениях концентрации углерода.

1. Получение образцов и методы измерения их параметров

В работе исследовались образцы шунгита, полученные из различных месторождений Карелии и Онежского края. Приготовление образцов и измерение параметров проводилось теми же методами, что описаны в работе [24]. В процессе обработки из бесформенных кусков шунгитовой породы выпиливались пластины толщиной около 2 мм, которые наклеивались на стекло и шлифовались до толщины в единицы микрон.

Содержание углерода определялось методом экспресс-анализа кулонометрического титрования (путем сжигания в печке) на обрезках образцов, которые можно было уничтожить без больших потерь данных.

Удельная проводимость измерялась методом четырех контактов. Удельное сопротивление определялось как величина, обратная удельной проводимости.

Карты проводимости снимались методом электросиловой микроскопии на площадках размером 20 на 20 нм в нескольких (4-5) местах по площади образца. Для настоящей работы выбирались карты, наиболее удачные по качеству и степени однородности распределения углерода по площади снимаемой карты

Более подробное представление о приготовлении образцов и получении карт можно получить из работы [24].

2. Параметры образцов

Настоящая работа является продолжением работы [27], поэтому в ней исследуются те же образцы шунгита, что в [27]: низкоуглеродистый (образец №1), среднеуглеродистый (образец №2) и высокоуглеродистый (образец №3). Основные параметры исследованных образцов приведены в таблице №1.

Таблица №1. Параметры образцов.

№ обр.	Концентрация углерода (%)	Удельная проводимость (См/м)	Удельное сопротивление (м/См)
1	5	33	0,0303
2	47	100	0,0100
3	73	333	0,0030

В первом столбце таблицы приведены номера образцов, во втором – концентрация углерода, измеренная методом кулонометрического титрования (по сжиганию в печи). В третьем столбце приведены значения удельной проводимости, полученные контактным методом, в четвертом – удельные сопротивления как величины, обратные удельным проводимостям.

Замечание. В настоящей работе номера образцов увеличиваются по мере увеличения содержания углерода, тогда как в работе [27] порядок нумерации принят обратным, то есть номера образцов увеличиваются по мере уменьшения содержания углерода. При этом образец, здесь имеющий номер 1, в работе [27] имеет номер 3, а образец, здесь имеющий номер 3, в работе [27] имеет номер 1. Номер образца 2 в обоих случаях сохраняется. Используемая здесь нумерация принята для удобства, исходящего из принципа: чем больше содержание углерода, тем больше номер образца.

3. Карты распределения углерода и их бинарная дискретизация

Основным объектом исследования в настоящей работе были карты проводимости, снятые методом электросиловой микроскопии на площадках размером 20x20 нм. Результатом являлись карты в виде черных и белых областей, в которых области белого цвета соответствовали высокой проводимости, то есть углероду, а области черного цвета – низкой проводимости, то есть кварцу.

Для привязки к координатам выполнялась бинарная дискретизация карт. При этом на карту накладывалась сетка с квадратными ячейками размером

1x1 нм, после чего ячейки, в которых черный цвет занимал больше половины их площади, окрашивались целиком в черный цвет, а ячейки, где черный цвет занимал меньше половины площади окрашивались целиком в белый цвет.

Результаты бинарной дискретизации исследуемых карт показаны на рис. 1. Здесь белые поля дискретизированных карт соответствуют углероду, а черные – кварцу.

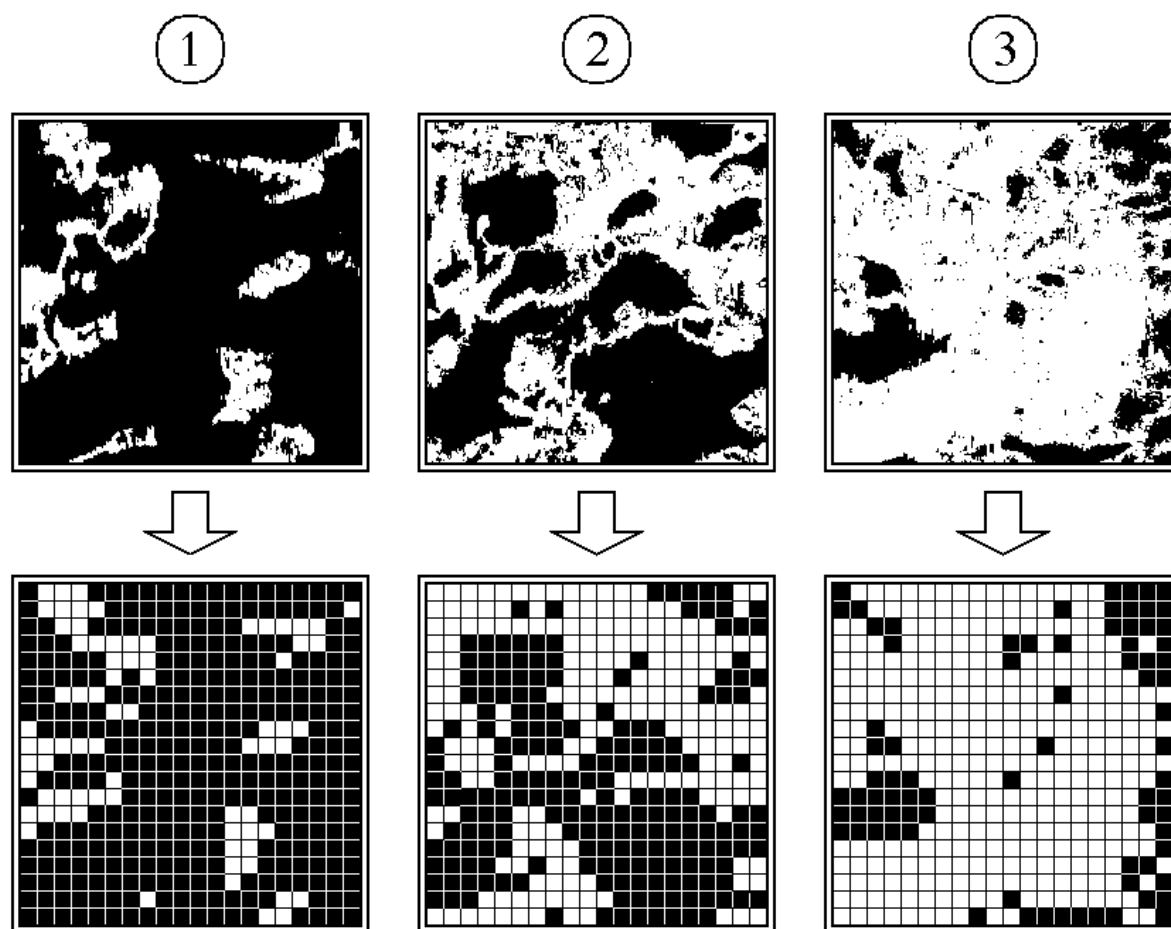


Рис. 1. Схема бинарной дискретизации первичных карт, полученных методом электросиловой микроскопии. Размеры карт – 20x20 нм.

Цифры в кругах – номера образцов. Верхний ряд – первичные карты, нижний ряд – дискретизированные карты для тех же образцов.

Белые поля – углерод, черные – кварц.

Из рисунка видно, что карта для низкоуглеродистого шунгита (образец №1) заполнена почти целиком черными ячейками, соответствующими низкой проводимости, на карте среднеуглеродистого шунгита (образец №2) черные и белые ячейки присутствуют примерно в одинаковой степени, а карта для

высокоуглеродистого шунгита (образец №3) почти целиком состоит из белых ячеек, соответствующих высокой проводимости.

Дискретизированные карты позволяют получить ряд характерных параметров образцов. Основные параметры дискретизированных карт приведены в таблице №2.

Таблица №2. Параметры дискретизированных карт.

№ обр.	Конц. угл. (%)	Бел. поля (кол.)	Черн. поля (кол.)	Конц. бел. (отн.ед.)	Конц. черн. (отн.ед.)
1	5 %	74	326	0,1850	0,8150
2	47 %	201	199	0,5025	0,4975
3	73 %	320	80	0,8000	0,2000

В первом столбце таблицы приведены номера образцов, во втором – концентрация углерода, измеренная методом кулонометрического экспресс-анализа (по сжиганию в печке). В третьем столбце приведено количество белых полей на полной карте соответствующего образца, в четвертом столбце – количество черных полей на тех же картах. В пятом столбце приведены значения графической концентрации, полученные путем отношения количества белых полей к полному числу полей карты, в шестом – такие же отношения по черным полям.

В дискретизированных картах количество белых полей отражает содержание углерода, а количество черных – содержание кварца. Следует учесть, что приведенные в таблице №1 значения концентрации углерода (второй столбец) являются объемными, тогда как относительное количество белых полей отражает концентрацию поверхностную.

Согласно работе [24, раздел 19, форм.(7)], для перевода поверхностной концентрации в объемную надо относительное число белых клеток полного поля возвести в степень $3/2$. Получаемые значения приведены в таблице №3.

Таблица №3. Концентрация углерода по экспресс-анализу и по дискретизированным картам.

№ обр.	Конц. по экспресс анализу (отн.ед.)	Белые. поля по картам (кол.)	Конц. по белым поверх. (отн.ед.)	Конц. по белым объем. (отн.ед.)	Отклонение концентрации от среднего значения
1	0,0500	74	0,1850	0,0796	0,2284 → 22 %
2	0,4700	201	0,5025	0,3562	0,1377 → 14 %
3	0,7300	320	0,8000	0,7155	0,0100 → 1 %

В первом столбце таблицы приведены номера образцов. Во втором – объемная концентрация углерода, полученная методом экспресс-анализа. В третьем – количество белых полей на дискретизированных картах, в четвертом – концентрация белых полей по тем же картам, то есть поверхностная концентрация углерода и в пятом – объемная концентрация углерода, полученная на основе карты путем возведения в степень $3/2$ данных четвертого столбца. В шестом столбце приведено относительное различие между определением концентрации по карте и по экспресс-анализу.

Из таблицы видно, что определение объемной концентрации углерода по картам электросилового микроскопии совпадает с определением того же параметра методом кулонометрического экспресс-анализа для низкоуглеродистого шунгита (образец №1) с точностью 22 %, для среднеуглеродистого шунгита (образец №2) – с точностью 14 % и для высокоуглеродистого шунгита (образец №3) – с точностью 1 %. То есть, чем выше концентрация, тем отклонение меньше.

4. Определение сопротивления карты методом резистивной сетки

Главной задачей настоящей работы является анализ локальной проводимости образцов шунгита, определяемой по картам, снятым с помощью электросилового микроскопа. Процедура получения карт описана в предыдущих разделах. Теперь обратимся к определению проводимости на основе полученных карт.

Для анализа проводящих свойств исследуемых карт будем использовать метод резистивной сетки, в применении к картам шунгита подробно описанным в работе [27].

В качестве промежуточного инструмента будем определять не удельную проводимость, а удельное сопротивление, равное обратной величине удельной проводимости. Такой выбор принципиального характера не имеет и обусловлен только математическим удобством работы с сопротивлениями, традиционно используемыми при анализе цепей методом законов Кирхгофа.

Схема формирования резистивной сетки показана на рис. 2. Для простоты изображения в качестве примера принята карта, содержащая четыре ячейки в горизонтальной строке и три ячейки в вертикальном столбце.

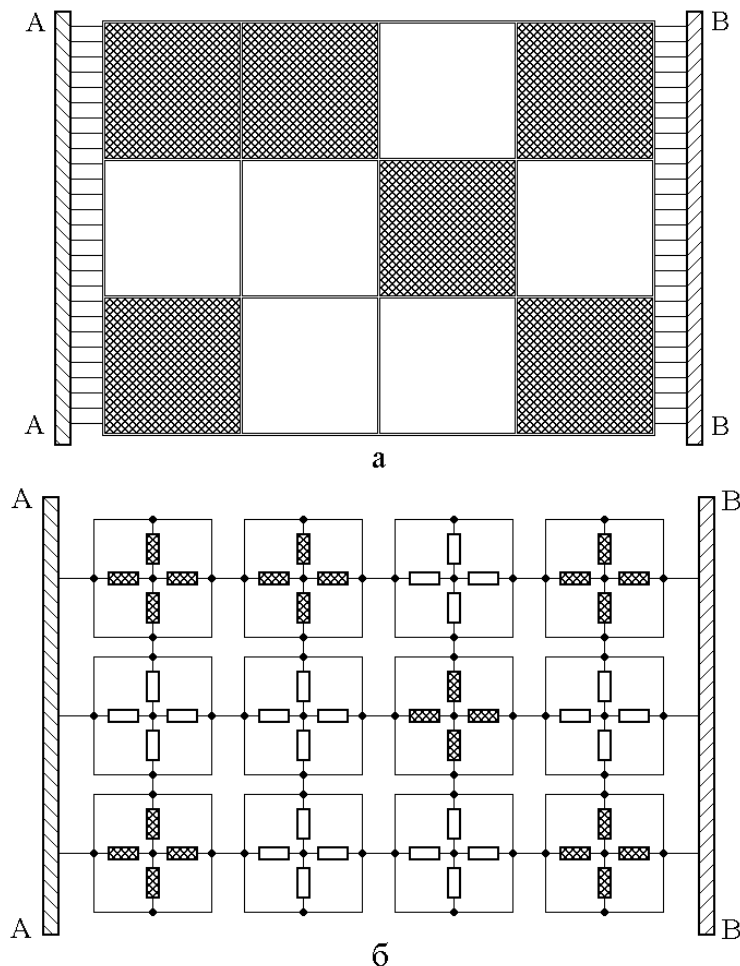


Рис. 2. Схема формирования резистивной сетки.

а – дискретизированная карта, темные поля – кварц, белые поля – углерод;

б – резистивная сетка, темные резисторы соответствуют кварцу,

белые – углероду. AA, BB – контакты.

При построении сетки каждая ячейка дискретизированной карты заменяется крестообразно соединенными четырьмя одинаковыми резисторами, сопротивления которых соответствуют половине сопротивления данной ячейки. На рисунке – темные поля карты (а) отображаются ячейками сетки (б) с темными резисторами, а белые поля карты (а) – соответственно ячейками сетки (б) с белыми резисторами.

Предполагается, что при достаточной степени дробления, то есть при стремлении размера ячейки к нулю, полное сопротивление резистивной сетки стремится к полному сопротивлению исходной карты.

Когда сетка построена, выполняется ее «сворачивание» с помощью алгоритма Франка-Лобба [28, 29], в результате чего вся сетка преобразуется в единственный резистор, сопротивление которого равно сопротивлению исходной сетки. Процедура сворачивания подробно описана в работе [27] и здесь не дублируется. Используются лишь результаты такого сворачивания применительно к задачам, рассматриваемым в настоящей работе.

В начальном варианте при принятой геометрии сетки каждой ячейке углерода присваивается сопротивление, равное условной единице, а ячейке кварца – N условных единиц. После построения сетки выполняется нормировка полного сопротивления к значению удельной проводимости, измеренной независимым методом. В работе [27] такая нормировка выполнена относительно удельной проводимости карты с содержанием углерода 47 %. Было показано, что сопротивление ячейки кварца должно превышать сопротивление ячейки углерода в 35 раз. Такое соотношение позволило определить удельную проводимость карт с низким и высоким содержанием углерода с точностью около 25 %.

5. Выделение частичных карт из полной карты

При применении метода резистивной сетки, подобно работе [27], будем разделять исходную карту на четыре части. Схема получения частичных карт из полной показана на рис. 3. В качестве примера избран образец №2 со

средним содержанием углерода. Выделение частичных карт для двух других образцов производится аналогично.

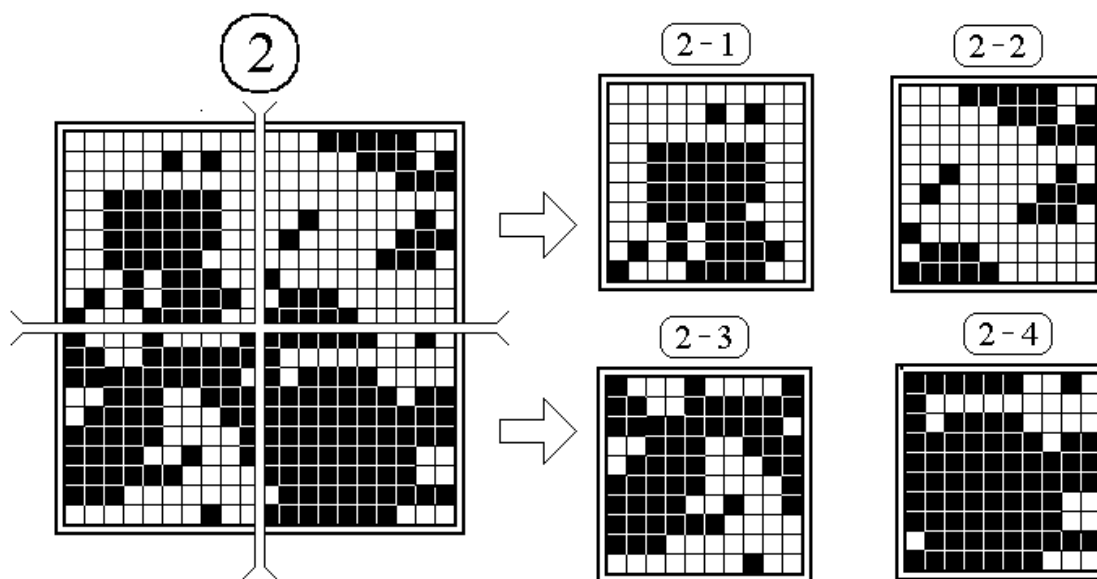


Рис. 3. Схема разделения дискретизированной первичной карты для образца №2 (слева) на частичные карты (справа). На левом рисунке показаны линии разреза. Размер первичной карты – 20x20 нм.

Размеры частичных карт – 10x10 нм. Цифры в кругах – номера образца и частичных карт. Белые поля – углерод, черные – кварц.

Для выделения частичных карт полная карта разбивается на четыре части вертикальной и горизонтальной линиями, как это показано в левой части рис. 3. Каждая из частей рассматривается далее, как самостоятельная частичная карта. Для удобства обращения частичным картам присвоены номера из двух цифр: первая соответствует номеру исходного образца, вторая – номеру частичной карты в пределах этого образца. Схема нумерации частичных карт показана на рисунке.

Анализ концентрации углерода по количеству белых клеток для каждой частичной карты производится аналогично такому анализу для полной карты. В работе [27] показано, что концентрация углерода по каждой частичной карте в отдельности отражает концентрацию углерода по полной карте с точностью 35 % для низкоуглеродистого шунгита (образец №1), 33 % для среднеуглеродистого шунгита (образец №2) и 8 % для высокоуглеродистого шунгита (образец №3).

6. Оцифровка частичных карт при повороте на 90 градусов

Главной задачей настоящей работы является рассмотрение анизотропного характера локального распределения удельной проводимости шунгита.

Для анализа влияния анизотропии исследовалось сопротивление каждой из частичных карт в двух ориентациях: в исходной, совпадающей с ориентацией в полной карте и в той же частичной карте, повернутой на 90 градусов по часовой стрелке. Ввиду симметрии геометрии задачи поворот против часовой стрелки приводил к тому же значению.

Схема оцифровки частичной карты в таких двух положениях показана на рис. 4. В качестве примера выбрана карта 2-3, в полной мере отражающая основную схему процедуры. Оцифровка всех остальных карт производилась аналогично.

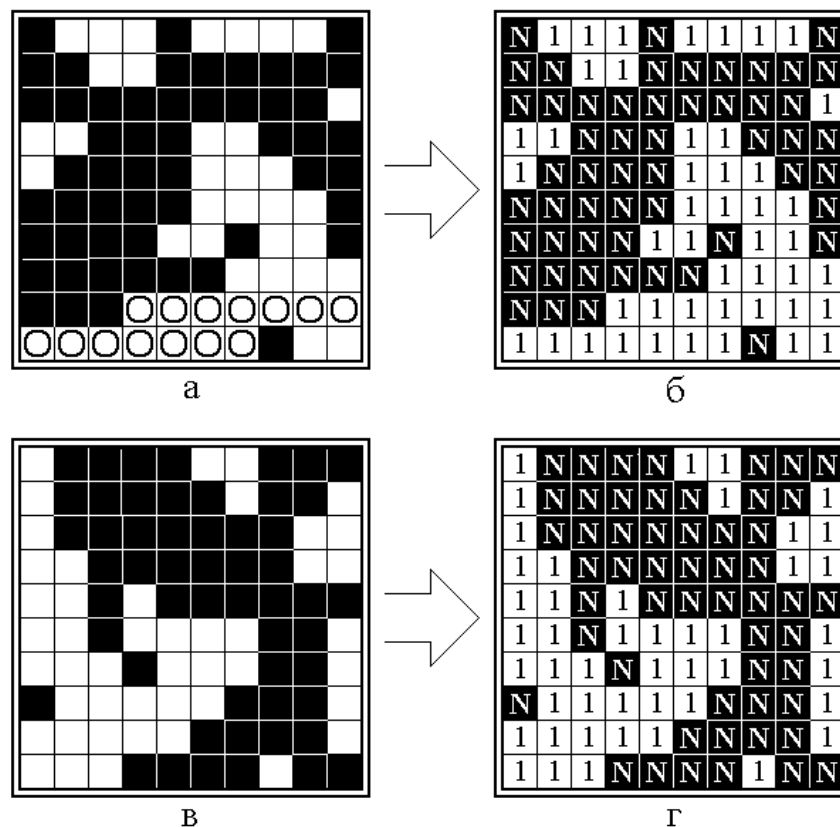


Рис. 4. Схема оцифровки частичной карты 2-3 в исходном состоянии (а, б) и после поворота на 90 градусов (в, г). В левом столбце (а, в) – карты в начальном виде, в правом (б, г) – те же карты после оцифровки. Белые поля – углерод, черные – кварц. «1» – сопротивление ячейки углерода: «N» – сопротивление ячейки кварца. На рис. «а» ячейки, отмеченные кольцом – поля углерода, участвующие в формировании сквозного канала.

Рассмотрим теперь, как зависит сопротивление этой карты R от сопротивления ячейки кварца N . Обратимся к рис. 5, где такие зависимости показаны для карты в исходном положении (кривая 1) и для той же карты после поворота на 90 градусов (кривая 2). Для сравнения на том же рисунке пунктирными линиями показаны подобные зависимости для карты, все ячейки которой соответствуют углероду (кривая 3) и для карты, все ячейки которой соответствуют кварцу (кривая 4). Поведение последних двух зависимостей очевидно. Так, в отсутствие кварца какая-либо зависимость от сопротивления его ячейки полностью отсутствует (кривая 1). В отсутствие же углерода сопротивление карты в целом просто равно сопротивлению ячейки кварца (кривая 4), так как карта представляет собой параллельное соединение строк, каждая из которых представляет собой последовательное соединение ячеек кварца, причем число ячеек в каждой строке равно количеству строк.

В отличие от крайних случаев (типа 3, 4), рассматриваемая карта содержит 46 белых и 54 черных ячеек и эти числа при повороте не меняются. Таким образом, главными на рисунке являются кривые 1 и 2, отражающие сопротивление карты, где одновременно присутствуют как углерод, так и кварц, что соответствует реальной структуре шунгита. Эти кривые находятся между кривыми 3 и 4, отражающими предельные случаи.

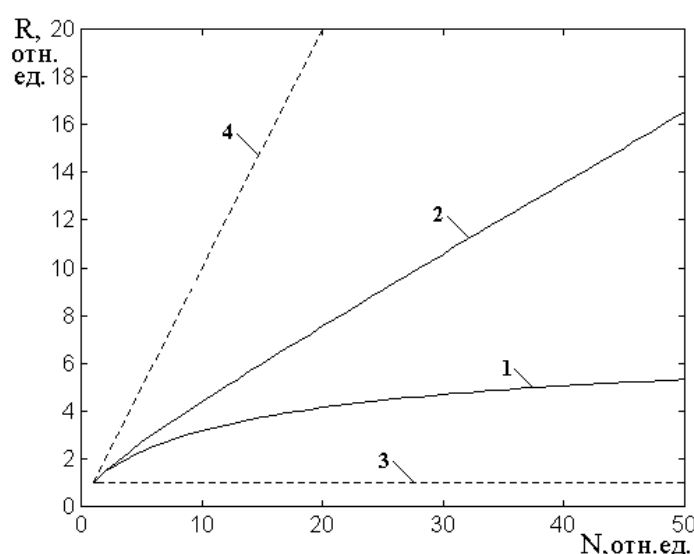


Рис. 5. Зависимости сопротивлений сеток частичной карты 2-3 от величины сопротивления ячейки кварца. 1 – карта в исходном положении; 2 – карта повернута на 90 градусов; 3 – все ячейки карты – углерод; 4 – все ячейки карты – кварц.

Из характера кривых 1 и 2 видно, что в обоих случаях (до и после поворота) по мере увеличения сопротивления ячейки кварца общее сопротивление сетки увеличивается. Однако характер увеличения для кривых 1 и 2 существенно различается. Так, кривая 1 по мере увеличения сопротивления кварца N сначала растет довольно быстро, а со значения N около 10 отн.ед., то есть тогда, когда сопротивление ячейки кварца становится на порядок выше сопротивления ячейки углерода, рост замедляется и зависимость постепенно стремится к насыщению. В то же время, для кривой 2 насыщение не наблюдается, так что рост сопротивления сетки по мере увеличения N приближается к линейному.

Подобное поведение аналогичных зависимостей наблюдалось в работе [27, рис. 10, 12, 14], причем там оно объяснялось формированием «сквозного канала», то есть непрерывной цепи из ячеек углерода от левого края карты до правого.

Было отмечено, что наличие канала приводит к насыщению зависимостей, а его отсутствие – к линейному росту.

В самом деле, такой канал на рис. 4а образуют частично перекрывающиеся две нижние строки карты (белые ячейки, отмеченные кругами). Результатом является насыщение кривой 1 на рис. 5. В то же время на повернутой карте, представленной на рис. 4в, непрерывное продолжение последовательности белых ячеек от левого края карты до правого в любом случае прерывается ячейками черного цвета, то есть сквозной канал отсутствует, что и дает линейный рост кривой 2 на рис. 5.

Модельное представление роли сквозного канала в виде двух параллельно соединенных резисторов, сопротивление одного из которых меняется, дано в работе [27, рис. 16] и здесь не дублируется.

Важно отметить лишь, что сквозной канал не является неотъемлемой принадлежностью карты, а может возникать или исчезать в результате ее поворота. Из рис. 5 можно видеть, что при достаточной величине N изменение сопротивления может достигать значительных величин. Так, при

$N = 30$ отн.ед. сопротивление сетки за счет образования канала меняется в два раза, а при $N = 50$ отн.ед. – около трех раз и далее это соотношение увеличивается.

Таким образом, можно заключить, что при наличии сквозного канала анизотропия карты значительно меньше, чем в случае его отсутствия.

7. Изменение сопротивлений частичных карт при повороте

Рассмотрим теперь анизотропный характер локальной проводимости образцов, для чего обратимся к таблице №4, где показаны изменения сопротивлений частичных карт при их повороте на 90 градусов. Для простоты обращения будем обозначать сопротивление частичной карты до поворота через R_A , а после поворота на 90 градусов для той же карты – через R_B .

Таблица №4. Изменение сопротивлений частичных карт при повороте на 90 градусов.

№ обр.	№ карты	R_A , (м/См)		R_B , (м/См)		
1	1-1	16,674	–	15,857	–	↓
	1-2	24,075	–	26,828	–	↑
	1-3	21,706	–	27,312	–	↑
	1-4	27,987	–	24,276	–	↓
	Среднее	22,6105		23,5682		
		± 4,0961		± 4,5991		
2	2-1	3,2823	+	2,7518	+	↓
	2-2	2,0849	+	3,1365	+	↑
	2-3	4,8902	+	11,898	–	↑
	2-4	12,041	–	20,910	–	↓
	Среднее	5,5746		9,6741		
		± 3,8638		± 7,4473		
3	3-1	1,4700	+	1,3589	+	↓
	3-1	1,4700	+	1,3589	+	↓
	3-2	2,2436	+	1,9610	+	↑
	3-3	1,4610	+	1,9006	+	↑
	3-4	2,61357	+	2,8493	+	↓
	Среднее	1,9470		2,0175		
		± 0,4990		± 0,5344		

В первом столбце таблицы приведен номер образца, во втором – номер соответствующей частичной карты. В следующих двух столбцах – сопротивления частичных карт до поворота (R_A) и после поворота на 90 градусов (R_B). В этих же столбцах справа приведены знаки «+» и «-», первый из которых означает наличие сквозного канала, а второй – его отсутствие. В последнем столбце приведена стрелка, определяющая относительную величину сопротивлений R_A и R_B . При этом направление стрелки вниз означает, что при повороте сопротивление частичной карты уменьшается, то есть $R_B < R_A$, а направление стрелки вверх означает, что сопротивление частичной карты при повороте увеличивается, то есть $R_B > R_A$. В нижних строках приведены средние значения по всем частичным картам каждого образца с соответствующим квадратичным отклонением.

Из таблицы видно, что сопротивления всех частичных карт для образца №1, то есть при малом содержании углерода, всегда значительно превышают сопротивления частичных карт для образцов № 2 и №3, соответствующих среднему и большому содержанию углерода, причем такое соотношение имеет место как до поворота, так и после него. Можно видеть, что такое соотношение находится в прямой зависимости от концентрации углерода, то есть чем меньше углерода, тем сопротивление больше, а чем его больше, тем сопротивление меньше.

Из средних значений видно, что вариации сопротивлений частичных карт при повороте для образца №1 составляют 18-19 % и мало зависят от поворота, Вариации сопротивлений частичных карт для образца №3 составляют 25-26 % и при повороте также почти не меняются. В то же время, вариации сопротивления частичных карт для образца №2 значительно выходят за эти рамки и составляют 46 %, хотя при повороте также не меняются.

Можно полагать, что малые значения вариаций для образцов №1 и №3 обусловлены тем, что в обоих преобладает какой-то один ингредиент: в №1 – кварц, в №3 – углерод. В результате малости второй составляющей,

почти все пространство образца занято первой, так что образец почти однороден. При этом образование сквозного канала в образце №1 крайне затруднено, тогда как в образце №3 такой канал формируется во множестве вариантов почти беспрепятственно. В то же время, в образце №2 как углерод, так и кварц присутствуют наравне в близких количествах, так что структура образца получается сильно неоднородной и условия формирования сквозного канала при повороте образца могут значительно меняться, как это видно из карты 2-3 (рис. 4). Из таблицы можно видеть, что в образце №2 присутствуют частичные карты как со сквозным каналом (2-1, 2-2), так и без него (2-4), или возникающим при повороте (2-3), что и дает большую вариацию среднего значения сопротивления.

Из последнего столбца таблицы (по стрелкам) дополнительно видно, что для любого образца сопротивление частичной карты при повороте может как увеличиваться, так и уменьшаться в одинаковой степени, то есть в этом отношении все уровни содержания углерода находятся в одинаковом положении.

8. Количественная характеристика анизотропии сопротивления

Рассмотрим теперь количественную характеристику анизотропии сопротивления частичных карт. Из предыдущего рассмотрения можно видеть, что при повороте сопротивление частичной карты может изменяться значительным образом. В отсутствие анизотропии сопротивление карты до поворота и после поворота не меняется, то есть $R_A = R_B$, а при наличии очень сильной анизотропии одно из этих сопротивлений значительно превышает другое, то есть $R_A \gg R_B$ или $R_B \gg R_A$.

Введем в рассмотрение параметр анизотропии G_A , который определим следующим образом:

$$G_A = \frac{R_A - R_B}{R_A + R_B}, \quad (1)$$

где R_A и R_B – сопротивления карты до и после поворота.

Можно видеть, что при $R_A = R_B$ параметр анизотропии равен нулю, а при $R_A \gg R_B$ или $R_B \gg R_A$ стремится к плюс или минус единице. Таким образом, параметр анизотропии по абсолютной величине меняется от нуля до единицы. В ряде случаев его значение удобно выражать в процентах.

Для определения параметра анизотропии в исследуемых образцах обратимся к таблице №5, где представлены относительные изменения сопротивления частичных карт при повороте.

Таблица №5. Относительное изменение сопротивления частичных карт при повороте.

№ обр.	№ карт.	$\frac{R_A + R_B}{2}$	$\frac{R_A - R_B}{2}$	$\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B}$	$\max\left(\frac{R_A}{R_B}, \frac{R_B}{R_A}\right)$
1	1-1	16,2655	0,4085	0,0251	1,0515
	1-2	25,4515	1,3765	0,0541	1,1144
	1-3	24,5090	2,8030	0,1144	1,2583
	1-4	26,1315	1,8555	0,0710	1,1529
			Среднее	0,0662	1,1443
				$\pm 0,0323$	$\pm 0,0751$
2	2-1	3,0171	0,2653	0,0879	1,1928
	2-2	2,6197	0,5258	0,2014	1,5044
	2-3	8,3942	3,5038	0,4174	2,4330
	2-4	16,4755	4,4345	0,2692	1,7366
			Среднее	0,2440	1,7167
				$\pm 0,1193$	$\pm 0,4564$
3	3-1	1,4144	0,0556	0,0393	1,0818
	3-2	2,1023	0,1413	0,0672	1,1441
	3-3	1,6808	0,2198	0,1308	1,3009
	3-4	2,7314	0,1179	0,0432	1,0902
			Среднее	0,0701	1,1542
				$\pm 0,0366$	$\pm 0,0880$

В первом столбце таблицы приведен номер образца, во втором – номер соответствующей частичной карты. В следующем столбце – среднее значение из сопротивлений частичной карты до и после поворота $(R_A + R_B)/2$, далее – отклонение от этого среднего значения $(R_A - R_B)/2$ и относительная величина такого отклонения $(R_A - R_B)/(R_A + R_B)$. В последнем столбце – отношение

большого значения из сопротивлений карты до поворота и после к меньшему такому же значению.

Параметр анизотропии здесь представлен в пятом столбце, как отношение $(R_A - R_B)/(R_A + R_B)$. Из сравнения данных этого столбца по отдельным картам можно видеть, что параметр анизотропии для образцов №1 и №3, в основном, меньше, чем этот же параметр для образца №2. Из-за большого разброса данных более удобно сравнивать значения параметра анизотропии, усредненные по всем картам в пределах каждого образца. Такие значения приведены в нижних строках таблицы. Видно, что до образца №1 $G_A = 0,0662$ отн.ед., то есть около 6 % для образца №2 – $G_A = 0,2440$ отн.ед., то есть 24 %, для образца №3 – $G_A = 0,0701$ отн.ед., то есть 7 %. Таким образом, анизотропия в образце №2 превышает анизотропию в образцах №1 и №3 более чем в три раза.

Подобно рассмотрению, выполненному в предыдущем разделе, можно полагать, что такое различие вызвано преобладающим содержанием в образцах №1 и №3 одного из компонентов шунгита – углерода или кварца, тогда как в образце №2 эти компоненты распределены в одинаковой степени. При этом в образцах №1 и №3 преобладающий компонент образует довольно большие области, в которых другой компонент отсутствует просто из-за его недостатка. Такие области, ввиду присутствия в них только одного компонента, можно считать достаточно однородными, тогда как другой компонент из-за малости своего содержания таких однородных областей образовать не может. То есть образцы №1 и №3 сравнительно однородны, так что поворот карты почти ничего не меняет, тогда как образец №2 сильно неоднороден, так что поворот карты приводит к сильному изменению ее сопротивления.

Заметим дополнительно, что определенное представление об анизотропии дает отношение максимального значения сопротивления карты к минимальному R_A / R_B (или R_B / R_A , выбирается то отношение, которое больше единицы). Усредненное значение такого отношения приведено в последнем

столбце таблицы. Видно, что в образцах №1 и №3 это отношение равно 1,14 – 1,15 отн.ед., тогда как в образце №2 составляет около 1,72 отн.ед. Так что и здесь неоднородность образца сказывается значительным образом.

9. Приведение полученных параметров к эксперименту

Продланное рассмотрение выполнено в относительных единицах. Проведем теперь нормировку полученных результатов с целью приведения к значениям проводимости, измеряемым в экспериментах.

Согласно работе [27], при расчете в относительных единицах оптимальным является выбор сопротивления ячейки кварца в 32 раз больше сопротивления ячейки углерода. Там же отмечено удобство выбора в 35 отн.ед. В настоящей работе было принято именно такое значение. Проведем теперь нормировку полученных результатов к интегральным значениям проводимости, измеренным в экспериментах контактным методом. Обратимся к таблице №6, где выполнено приведение полученных параметров к эксперименту.

Таблица №6. Приведение полученных параметров к эксперименту.

№ обр.	R_A , (м/См)	R_B , (м/См)	$\frac{R_A + R_B}{2}$	$\frac{1}{R_A + R_B}$	σ (R_A, R_B)	σ (инт.)
1	22,61	23,57	23,09	0,04	30,0	33,0
2	5,57	9,67	7,62	0,13	100,0	100,0
3	1,95	2,02	1,98	0,50	381,1	333,0

В первом столбце таблицы приведены номера образцов. Во втором и третьем столбцах – усредненные значения сопротивлений частичных карт до поворота и после R_A и R_B . Эти значения совпадают с приведенными в нижних строках таблицы №4. В следующем столбце – среднее их этих величин $(R_A + R_B)/2$, которое можно считать усредненным значением сопротивления карты в целом. Далее приведена величина, обратная к этому значению $1/(R_A + R_B)$, которую можно считать значением проводимости в относительных единицах.

Для приведения этих значений к эксперименту, выполни их умножение на нормирующий множитель 762,2. Величина этого множителя получена из условия, чтобы после умножения на него значения проводимости в относительных единицах для образца №2, то есть 0,13 отн.ед., получалось известное из эксперимента интегральное значение проводимости 100 См/м. Полученные в результате такой нормировки значения проводимости приведены в предпоследнем столбце таблицы, а в последнем – приведены интегральные значения проводимости, полученные в эксперименте.

Из рассмотрения последних двух столбцов таблицы видно, что расчетные значения для образца №1 совпадают с экспериментом с точностью 9 %, а для образца №3 – с точностью 14 %.

Приведенная оценка относится к измерению проводимости. Что же касается главной задачи настоящей работы – выявлению анизотропии проводимости, то введенный в разделе 8 параметр анизотропии G_A является величиной относительной, поэтому нормировки не требует. Таким образом, приведенные в разделе 8 значения G_A для всех образцов сохраняются.

10. Замечание о возможном развитии работы

Проведенное рассмотрение анизотропии локальной проводимости ограничено только двумя ориентациями частичных карт – начальной и повернутой на 90 градусов. Показано, что в образцах со средним содержанием углерода сопротивление частичных карт при повороте может меняться скачком из-за образования сквозного канала. В то же время, можно полагать, что формирование сквозного канала при других ориентациях карты может проявляться отличным образом. В этом плане представляет интерес исследование сопротивления карты при плавном изменении ее ориентации. Для этого можно исходную карту, полученную путем электросиловой микроскопии, поворачивать вокруг ее центра с постоянными шагами, причем на каждом шаге выполнять бинарную дискретизацию без поворота

накладываемой сетки. Определение сопротивления на каждом шаге даст плавную картину анизотропии проводимости.

Проведенное в настоящей работе рассмотрение относится к локальному измерению проводимости, в том числе ее анизотропии. Исследование проведено на основе анализа карты содержания углерода, полученной на участке 20x20 нм. В то же время, благодаря природному происхождению шунгита, параметры материала на расстояниях, превышающих размеры такого участка, могут заметно отличаться. Поэтому значительный интерес представляет проведение подобных измерений на участках большей площади. Такую работу можно провести путем измерения локальной проводимости в нескольких точках образца, расставленных друг от друга с определенным шагом. Такие изменения позволяют составить полную карту распределения проводимости по образцу, а также более точно сопоставить локальные параметры с интегральными

Следует также заметить, что локальные измерения могут открыть новые не известные ранее закономерности протекания тока по образцу, а также выявить новые структурные или электрические параметры материала. В этом плане желательно установить оптимальные критерии локальности измерений, в том числе разрешение метода электросиловой микроскопии, а также шаг сетки дискретизации и соотношение сопротивлений ячеек углерода и кварца.

Заметим, что рассмотренное здесь локальное измерение анизотропии проводимости можно рассматривать как способ определения степени структурной однородности образца. Представляет интерес сопоставить такой способ с другими способами определения структурных параметров, например с приведенным в работе [25] и другими, там цитируемыми. Авторы настоящей работы предполагают направить свои усилия к подобной деятельности.

Заключение

Основные результаты настоящей работы сводятся к следующему:

1) Рассмотрена возможность применения метода резистивной сетки для исследования анизотропии локальной проводимости графеносодержащего шунгита. Отмечена важность постановки задачи для создания экранов электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне. В качестве первичного метода регистрации проводящей структуры шунгита выбран метод электросиловой микроскопии, позволяющий получить карты распределения проводящих областей на плоскости образца, образованных углеродом и кварцем. Выполнена бинарная дискретизация полученных карт для образцов с малым, средним и высоким содержанием углерода. Отмечено, что результатом бинарной дискретизации является представление карты в виде черно-белой сетки из квадратных ячеек, белый цвет которых соответствует углероду, а черный кварцу.

2) На основе дискретизированной карты построена резистивная сетка, состоящая из квадратных ячеек с крестообразно соединенными резисторами, сопротивления которых соответствуют сопротивлениям ячеек углерода и кварца. Для удобства применения метода резистивной сетки выполнено разделение полных карт, содержащих 20×20 ячеек, на четыре частичных карты, содержащие 10×10 ячеек. Выполнена оцифровка частичных карт в двух номиналах 1 и N , первый из которых соответствует сопротивлению ячейки углерода, а второй – сопротивлению ячейки кварца. Выполнено построение резистивных сеток для частичных карт образцов с малым, средним и большим содержанием углерода. Применена процедура сворачивания сеток, позволившая определить сопротивления частичных карт в относительных единицах.

3) Поострены зависимости сопротивления частичных карт от номинала сопротивления ячейки кварца. Выявлены два вида таких зависимостей: возрастание с насыщением и возрастание линейное. Выявлена возможность формирования сквозного канала, представляющего собой непрерывную

последовательность примыкающих друг к другу ячеек углерода, проходящую через всю ширину карты. Показано, что существование сквозного канала приводит к возрастанию зависимости с насыщением, а его отсутствие – к возрастанию линейному.

4) Для выявления анизотропии рассмотрены сопротивления частичных карт в двух ориентациях – в исходной и в повернутой относительно исходной на 90 градусов. Установлено, что в картах, соответствующих образцам с малым содержанием углерода, при их повороте сквозной канал не образуется. В картах, соответствующих образцам с большим содержанием углерода, сквозной канал существует как до поворота, так и после него. В картах, соответствующих образцам со средним содержанием углерода, при повороте сквозной канал может как исчезать, так и возникать заново.

5) Установлено, что образование сквозного канала при повороте карты или его исчезновение приводит к изменению сопротивления карты на порядок и более, причем такое изменение при увеличении сопротивления ячейки кварца относительно сопротивления ячейки углерода возрастает. Отмечено, что оптимальным с точки зрения согласования с экспериментом является соотношение сопротивлений ячеек углерода и кварца в кратности один к тридцати пяти относительных единиц.

6) Для количественной характеристики анизотропии частичных карт введен параметр анизотропии, равный отношению разности сопротивлений карты до поворота и после него к сумме тех же сопротивлений до и после поворота. Установлено, что для образцов с малым и большим содержанием углерода параметр анизотропии составляет около 0,06-0,07 отн.ед., тогда как для образцов со средним содержанием углерода параметр анизотропии значительно увеличивается, достигая 0,24 отн.ед. Отмечено, что значительная анизотропия локального сопротивления обусловлена неоднородным характером распределения углерода по образцу, проявляющимся наиболее сильно для образцов со средним содержанием углерода.

7) Выполнено приведение значений полученных параметров к эксперименту путем нормировки на значения интегральной проводимости образцов, полученные контактным методом. Показано, что полученные методом резистивной сетки локальные проводимости совпадают с экспериментом с точностью от 9 % до 14 %. Отмечено, что параметр анизотропии, будучи выраженным в относительных единицах, нормировки не требует и сохраняет свое значение для любых образцов.

8) Приведены некоторые рекомендации для дальнейшего развития работы. В частности, отмечено, что более подробное исследование анизотропии локальной проводимости можно провести путем поворота исходной карты во всем допустимом интервале углов с определенным шагом. Важным является проведение исследований в нескольких точках образца, расположенных в различных местах по его площади, а также установление определенных критериев оптимальной степени дискретизации и размера исследуемой области. Представляет интерес сравнение предложенного метода определения анизотропии с другими методами измерения структурных параметров материала.

Финансирование: Экспериментальное исследование выполнено в рамках госзадания ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина» № 075-03-2024-162 по теме «Влияние структуры на статические и динамические электропроводящие свойства разупорядоченного углерода», карты структурных элементов ЭСМ и ВРЭМ получены в рамках НИР Института геологии им. Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ Уро РАН, теоретическая и статистическая обработка результатов проведена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

Литература

1. 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 минерогенез северо-запада России. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН. 2007. С.272-274.
2. Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Новополоцк: ПГУ. 2012. №4. С.103-108.
3. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. // ПЖТФ. 2009. Т.35. №9. С.44-48.
4. 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.
5. 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.04023-1 04023-3.
6. 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.03037-1 03037-2.
7. Бойправ О.В., Айад Х.А.Э., Лыньков Л.М. Радиоэкранирующие свойства никельсодержащего активированного угля. // ПЖТФ. 2019. Т.45. №12. С.52-54. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.12.47921.17225>

8. 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. // ПЖТФ. 2019. Т.45. №19. С.44-46.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.19.48318.17847>
9. Голубев Е.А., Антонец И.В., Щеглов В.И. Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов. Сыктывкар: Изд.СыктГУ. 2017.
10. Макеева Г.С., Голованов О.А. Математическое моделирование электронноуправляемых устройств терагерцового диапазона на основе графена и углеродных нанотрубок. Пенза: Изд. ПГУ. 2018.
11. 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.
12. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // ПЖТФ. 2018. Т.44. №9. С.12-18
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.09.46060.16883>
13. 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.
14. 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». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.135-147.
15. Гейм А.К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену. // УФН. 2011. Т.181. №12. С.1284-1298.
16. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене. // УФН. 2008. Т.178. №7. С.776-780.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.01788.2000807i8.0776>

17. Hill E.W., Geim A.K., Novoselov K., Schedin F., Blake P. Graphene spin valve devices. // IEEE Trans. Magn. 2006. V.42. №10. P.2694-2696.
18. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene. Rev.Mod.Phys. 2009. V.81. №1. P.109-162(54).
19. Ковалевский В.В. Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород. // Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Петрозаводск. 2007.
20. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. О техническом графене – восстановленном оксиде графена – и его природном аналоге – шунгите. // ЖТФ. 2016. Т.86. №7. С.74-80.
21. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера. 2005.
22. Banerjee S., Sardar M., Gayathri N., Tyagi A.K., Baldev Raj. Enhanced conductivity in grapheme layers and at their edges. // APL. 2006. V.88. №6. P.062111.
23. Голубев Е.А. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода). // ФТТ. 2013. Т.55. №5. С.995-1002.
24. 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. – 2018. – № 8. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.8.5>
25. 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. – 2018. – № 8. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.8.6>

26. 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. – 2018. – № 9. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.9.1>
27. Антонец И.В., Голубев Е.А., Щеглов В.И. Применение метода резистивной сетки для определения проводимости графеносодержащего шунгита по данным электросиловой микроскопии // Журнал радиоэлектроники. – 2025. – № 11. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2025.11.41>
28. Frank D.J., Lobb C.J. Highly efficient algorithm for percolative transport studies in two dimensions. // Phys. Rev. B. 1988. V.37. №1. P.302-307.
29. Булавин Л.А., Выгорницкий Н.В., Лебовка Н.И. Компьютерное моделирование физических систем. Долгопрудный: Изд. Дом «Интеллект». 2011.

Для цитирования:

Антонец И.В., Голубев Е.А., Щеглов В.И. Анизотропия локальной проводимости графеносодержащего шунгита по данным электросиловой микроскопии // Журнал радиоэлектроники. – 2026. – № 1. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2026.1.11>