

DOI <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.3.3>

УДК 537.874; 537.624

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА БЛОЧНОЙ ДИСКРЕТИЗАЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА

И. В. Антонец<sup>1</sup>, Е. А. Голубев<sup>2</sup>, В. Г. Шавров<sup>3</sup>, В. И. Щеглов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина,  
167001, Сыктывкар, Октябрьский пр-т, 55

<sup>2</sup> Институт геологии Коми НЦ Уро РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

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

Статья поступила в редакцию 9 марта 2021 г.

**Аннотация.** Предложен и реализован на практике метод блочной дискретизации, предназначенный для расчета удельной электрической проводимости графеносодержащего шунгита. Отмечено, что в основе формирования проводимости углерода лежит структура и расположение графеновых пачек, исследование которых доступно только методу электронной микроскопии. Приведена карта распределения графеновых пачек на плоском срезе образца шунгита. Выявлены два вида расположения графеновых пачек – регулярный, при котором пачки выстраиваются друг за другом в виде лент и нерегулярный, где пачки ориентированы хаотическим образом. Как следствие такого характера карт, предложено различать два вида наблюдаемой структуры – сильноконтрастную, образованную упорядоченными лентами и слабоконтрастную, образованную хаотически ориентированными графеновыми пачками. На основе модели трубок тока выполнена оценка сопротивления для обоих видов структуры. В качестве крайних случаев относительно условий протекания тока рассмотрены две ориентации пачек внутри трубки – выгодная, в которой слои графена ориентированы вдоль оси трубки и невыгодная, когда слои графена ориентированы поперек оси трубки. При этом учтено, что сопротивление слоя графена поперек плоскости превышает сопротивление того же слоя вдоль плоскости на три порядка и более. Установлено, что основное

сопротивление трубки формируется не только за счет слоев графена, а главным образом за счет промежутков на стыках соседствующих графеновых пачек. Предложен метод составления контурной карты, состоящий в построении границ между двумя видами структуры с последующим нанесением контурных линий, соответствующих отдельным лентам в пределах этих границ. Из рассмотрения карт плоскостного среза структуры установлено, что расположение пачек, их ориентация и условия группирования, в основном, имеют одинаковый характер в различных местах карты. Отмечено, что вырезанный из общей структуры достаточно малый участок имеет такую же удельную проводимость, как и вся структура в целом. Для анализа структуры в целом предложен метод блочной дискретизации, состоящий в том, что весь массив разбивается на участки, достаточно похожие друг на друга, после чего анализируется несколько участков, из которых получается среднее. Полагается, что параметры такого усредненного участка можно рассчитать простыми средствами. После этого полученные значения параметров тиражируются требуемое число раз, в результате чего получаются параметры структуры в целом. Предложен подробный пошаговый алгоритм применения метода блочной дискретизации для получения удельной проводимости структуры в целом на основе анализа контурной карты среза образца. В качестве процедуры дискретизации предлагается разбиение полной карты на квадратные участки, названные «блоками», после чего из различных мест полного поля выбирается несколько блоков, параметры которых подвергаются усреднению. Далее, составляется сетка, подобная сетке, наложенной ранее на общее поле, однако теперь ячейки сетки заполняются одинаковыми среднестатистическими блоками, после чего рассчитываются параметры всего поля, состоящего из одинаковых блоков, что и принимается как искомые параметры начальной задачи. Применение метода блочной дискретизации рассмотрено на примере реального образца шунгита из месторождения Нигозеро, структура которого содержит ленты, перемежающиеся неупорядоченными пачками. Построена контурная карта участка образца размером 40x40 нм, на которую далее

наложена сетка с квадратными ячейками размером 10x10 нм, разбивающая участок на 16 блоков. Выполнена клеточная дискретизация блоков, то есть на каждый блок наложена сетка с ячейками 1x1 нм, с помощью которой определены площади частей блока, соответствующие лентам и нерегулярным пачкам. С помощью сетки измерены площади блоков, занятые лентами, а также длина и количество лент в блоках. Результаты этих измерений далее усреднены по всем блокам. На основании усредненных значений параметров блоков построена геометрическая структура среднестатистического блока. Установлено, что блок может быть представлен в виде плотно упакованной на плоскости структуры, состоящей из одинаковых единичных трубок тока, где каждая содержит две последовательно соединенные части, первая из которых соответствует выгодной ориентации графеновых пачек, а вторая – невыгодной ориентации таких же пачек. С использованием полученных методом электронной микроскопии геометрических и электрических параметров слоев графена, состоящих из них пачек и промежутков между ними, рассчитано сопротивление единичной трубки тока, а также среднестатистического блока, состоящего из таких трубок. В предположении однородности структуры шунгита в трех измерениях на основе полученного сопротивления единичной трубки и состоящего из таких трубок блока, рассчитана удельная проводимость углеродной составляющей шунгита в целом. Установлено, что полученное значение удельной проводимости превышает удельную проводимость реальных шунгитов с содержанием углерода 97% примерно в три-четыре раза. Предложено совершенствование модели путем введения поправок на зазор между пачками и объемное распределение трубок с учетом изотропного характера структуры, что позволило полностью согласовать полученные данные со значениями проводимости, свойственными реальным шунгитам. Кратко перечислены возможные пути дальнейшего развития работы, отмечена универсальность метода блочной дискретизации и кратко перечислены некоторые возможные задачи для его применения.

**Ключевые слова:** углерод, шунгит, электрическая проводимость.

**Abstract.** The block-discretization method for calculation of electrical conductivity of graphene-contained shungite is proposed and realized in practice. It is established that in the basis of forming of shungite carbon conductivity is presented the structure and arrangement of graphene packets which may be investigated only by electron microscopy method. The card of space allocation of graphene packets on the flat section of shungite specimen is brought. It is found two varieties of graphene packets distribution – regular when packets forms the ribbons one after the other and irregular when the packets are oriented in arbitrary directions. As a result of this cards character it is proposed to distinguish two varieties of observed structure – power-contrast which is formed by regulated ribbons and weak-contrast which is formed by chaotic oriented graphene packets. On the basis of model of current-tubes the valuing of electrical resistance for both kinds of structure is made. As a maximum cases for conditions of current flow it is investigated two orientation of packets inside of tube – suitable when the layers of graphene are oriented along the axis of tube and unsuitable when the layers of graphene are oriented across the axis of tube. In this case it is taken into account that the resistance of graphene packet across the layer is more then the resistance of its layer along the plane on three orders and more. It is found that the main resistance of tube is formed not only by graphene layers but in the most influence of joint from neighbouring graphene packets. The method of making of contour card which consist of the construction of boundaries between two kinds of structure and tracing the contour lines which correspond to individual ribbons in these boundaries is proposed. From the consideration of cards of flat section of structure it is established that the arrangement of packets, its orientation and conditions of grouping in general have same character in different parts of whole card. It is established that the extracted from the whole structure sufficient small area has the same specific conductivity as the whole structure. For the analysis of whole structure the method of block-discretization is proposed. This method consist of the breaking the whole massif on parts which are sufficiently similar to each other and analysis of several parts with subsequent averaging. It is supposed that the parameters of this averaged part may be calculated using simple means. After these actions the

received meanings of parameters are repeated so times as it is necessary and as a result it is found the parameters of whole structure. The detailed step-by-step algorithm of using block-discretization method for the founding the specific conductivity of whole structure using the contour card of flat section of specimen is proposed. As a procedure of discretization it is proposed the breaking of whole card on square parts which are named as “blocks”. After this breaking from the different localizations from whole card it is chooses several blocks which parameters are subjected to averaging. After these actions it is constructed the net which is the same as initial net on the whole card but in this case the cells of this net are filled by equal averaged blocks. The calculation of parameters of whole card which consist of equal blocks gives the parameters of initial task. The application of block-discretization method is considered on the example of real shungite specimen from the deposit Nigozero which structure contains the ribbons intermitted by unregulated packets. It is constructed the contour card of specimen part having dimensions 40 x 40 nm. On this card is applied the net with square cells having dimension 10 x 10 nm which breaks the whole card into 16 blocks. It is made the secondary block discretization of blocks so as on the each block applied the net having cells 1 x 1 nm. Using this net the areas of block which contain the ribbons and unregulated packets and also the length and quantity of ribbons in block are found. The results of these measuring are averaged above all blocks. On the basis of averaged values of block parameters the geometrical structure of averaged block is constructed. It is found that the block may be presented as the closely packed on the flat of structure which consist of the equal single current tubes. In this case equal single tube consist of two successive connected parts. The first of these parts correspond to suitable orientation of grapheme packets and the second correspond to unsuitable orientation of the same packets. Using the received by electron microscopy methods parameters of grapheme layers and packets and also the gaps between its the resistance of single tube and averaged block consisted of these tubes is calculated. In supposition that the shungite structure is uniform in three axis on the basis of single tube and averaged block parameters the specific conductivity of carbon part of shungite is calculated. It is

found that the obtained value of specific conductivity in comparison of specific conductivity of real shungite containing 97% carbon is larger approximate in three-four times. It is proposed the optimization of model by consideration into account the gap between packets and volume distribution of tubes in isotropic structure. These additions allows to obtain the good agreement between received data and meanings of conductivity of real shungites. In briefly mentioned some possibilities of development this work, mentioned the universal character of block-discretization method and mentioned some possible tasks for its application.

**Key words:** carbon, shungite, electro-conductivity.

## Введение

Важной задачей современной электро и радиотехники является создание покрытий произвольной формы, надежно экранирующих или поглощающих электромагнитное излучение [1-4]. Довольно обещающим решением такой задачи является использование метаматериалов, представляющих собой упорядоченные периодические наборы из одинаковых проводящих элементов малого размера, заключенных в непроводящую матрицу [5-8]. Определенные перспективы открывают подобные наборы из элементов, обладающих киральными свойствами [9-13]. Механическое конструирование таких наборов, даже с использованием многослойных печатных технологий, представляет собой довольно сложную и дорогостоящую техническую задачу.

Возможной альтернативой здесь является использование углеродосодержащих материалов, технология изготовления которых не требует кропотливого набора одинаковых элементов, а формируется в результате единого технологического процесса [14, 15]. Высокие перспективы открывает создание поглощающего экрана на основе природного материала – шунгита, высокая структурированность, широкая доступность и низкая стоимость которого позволяет создавать покрытия весьма большой площади [16-19].

По происхождению шунгит представляет собой подобную каменному углю горную породу, геологический возраст которой составляет порядка двух

миллиардов лет. В исторической основе своего образования шунгит содержит нефть, в отличие от сходных пород, таких как антрацит и графит, имеющих в своем происхождении торф. Значительную роль играют морские водоросли, в изобилии произраставшие (в том числе на протяжении миллиардов лет) в прибрежных районах Северного Ледовитого Океана. В связи с этим значительные залежи шунгита находятся на Карельском перешейке (Шуньга, Нигозеро, Максово, Зажогоино), на Новой Земле и в других областях приполярной зоны России [20-24].

Структура шунгита представляет собой разветвленную сеть хорошо проводящих слоев углерода, разделенных непроводящими слоями кварца. Благодаря широкому диапазону геометрических размеров и близкому к хаотическому расположению проводящих областей, высокая экранирующая способность шунгита обеспечивается как для низкочастотного, так и для СВЧ излучения вплоть до десятков ГГц и выше [15, 16-19, 25-36].

На микроуровне структура шунгита образована слоями графена, сформированными в виде многослойных пачек, замкнутых глобул и протяженных перевивающихся лент [37-49]. Существенная роль слоев графена в проводящих и поглощающих свойствах материала отмечена в работах [50-53].

Экранирующие свойства шунгита определяются тремя факторами: первый – концентрация, то есть удельное содержание углерода, второй – пространственная конфигурация и относительный размер углеродных областей и третий – удельная проводимость собственно углеродных образований. Важнейшей задачей является определение этих факторов неразрушающими методами.

Первые два фактора носят структурный характер. Геометрические размеры углеродных образований исчисляются единицами и десятками микрон, так что их исследование вполне доступно методу электросилового микроскопии [38, 42-44, 46, 30, стр.61]. При этом снимается карта проводимости плоского среза образца шунгита, получаемая в виде четко разграниченных черных и

белых областей, зачастую имеющих хаотическую форму. Для наведения порядка, позволяющего получить количественные характеристики распределения углерода, первичная карта подвергается бинарной дискретизации, в результате которой структура представляется в виде правильной сетки с квадратными ячейками черного и белого цвета. Проводимость этих ячеек имеет два значения – малое, соответствующее углероду и большое, соответствующее кварцу. Соотношение площадей черных и светлых частей карты дает значение концентрации углерода. Протяженность цепей, образованных клетками одного цвета, дает удельную проводимость образца в целом. Практическая методика определения параметров шунгита этим способом подробно представлена в работах [53-56].

Такая методика позволяет определить электрические параметры шунгита с любой практически встречающейся концентрацией углерода – от 3% до 97%. Однако третий фактор, определяющий экранирующие способности шунгита, такой как удельная проводимость собственно углеродных образований, остается в тени. При практическом использовании метода углеродных цепей для расчета проводимости на основе получаемых геометрических и статистических параметров, проводимость углерода считается заданной или определенной другими методами. В довольно общем для практики случае значение проводимости углерода может быть определено из анализа образцов, имеющих концентрацию углерода 97 %, то есть состоящих почти целиком из одного углерода.

Однако опыт показывает, что проводимость шунгита с концентрацией углерода 97%, но получаемого из разных месторождений, может составлять от  $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  (Нигозеро) до  $4000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  (Максово) и даже до  $6000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  (Шуньга). Можно полагать, что здесь вступает в игру структура углеродных образований на наноуровне, который методу электросилового микроскопии, имеющему разрешение не более одного микрона, уже недоступен. В этом случае надо применять метод высокоразрешающей растровой электронной микроскопии, имеющей разрешение порядка одного нанометра [57, 58].

Исследование шунгитового углерода показывает, что его структура, в основном, образована слоями графена, сгруппированными в пачки [30, стр.13, рис.1.1], иногда ориентированные весьма причудливым образом [38, 59, 30, стр.26, рис.1.7]. Хаотически ориентированные пачки могут образовывать ленты и даже глобулы [37].

Довольно распространенным видом микроструктуры шунгитового углерода является многослойная или «многоэтажная» пачечная структура, ориентация отдельных пачек внутри которой придерживается единого направления, так что плоскости образующих пачки графеновых слоев выдерживаются параллельными друг другу на расстоянии нескольких десятков пачек [30-стр.13, рис.1.1]. Сопротивление такой структуры является сильно анизотропным из-за того, что проводимость слоя графена вдоль плоскости велика, а поперек плоскости мала, причем различие таких проводимостей достигает трех-четырёх порядков [14].

Для определения проводимости такой структуры в работе [60] предложена модель трубок тока. Согласно этой модели, ток внутри образца течет по образованным следующими друг за другом пачками прямолинейным трубкам, поперечное сечение которых соответствует размеру одной пачки.

Модель трубок ограничена в том отношении, что не предполагает извилистого характера распространения тока, неизбежного в образце с произвольной ориентацией пачек [58, 30, стр.23, рис.1.5].

В настоящей работе рассмотрен другой достаточно часто встречающийся вид группировки графеновых пачек – образование из них более или менее протяженных лент, ориентированных произвольным образом. Для расчета проводимости такой структуры применен метод блочной дискретизации, состоящий в анализе проводимости структуры в целом на основе анализа усредненной проводимости ее дискретного участка.

## **1. Общая картина ленточного характера структуры шунгита**

Экспериментальное исследование структуры шунгита, проводимое методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии,

показывает, что в общем случае эта структура образована более или менее плотно упакованными графеновыми пачками. Каждая пачка представляет собой правильную стопку из 5-10 слоев графена прямоугольной или квадратной формы, имеющих толщину порядка 0,3-0,5 нм, разделенных промежутками такой же или несколько меньшей толщины.

Электрическое сопротивление пачки вдоль слоев графена довольно мало, тогда как сопротивление той же пачки поперек слоев превышает сопротивление вдоль слоев на два-три порядка и более. Для сравнения можно полагать [60], что типичная величина удельного сопротивления вдоль одного слоя графена составляет  $10^{-7}$  Ом м, а поперек того же слоя – около  $10^{-3}$  Ом м. Сопротивление пачек в целом получается путем параллельного (вдоль) или последовательного (поперек) соединения сопротивлений слоев. Такое сопротивление может отличаться от приведенных величин в обе стороны примерно на порядок, сохраняя значительно различие сопротивлений пачек вдоль и поперек составляющих их слоев.

Для расчета проводимости структуры шунгита, образованной графеновыми пачками, в работе [60] предложена модель трубок тока. В этой модели предполагается, что ток течет по прямолинейным трубкам, образованным периодически расположенными одинаково ориентированными пачками, разделенными небольшими промежутками. Параллельные трубки группируются в пучок или «блок», занимающий весь объем образца.

Важное предположение модели трубок состоит в том, что ток течет только вдоль трубок, не растекаясь и не ответвляясь в стороны.

В случае беспорядочного расположения пачек модель трубок не вполне отражает действительность, так как, например, если ток на пути вдоль трубки встречает пачку, ориентированную невыгодным образом, так что ее сопротивление велико, то ток стремится обогнуть такую пачку, распространяясь по тому пути, где сопротивление будет меньше. В этом случае правильная геометрия трубки нарушается, траектория распространения тока искривляется, вплоть до возможного разветвления на несколько частей.

В природном шунгите беспорядочное расположение пачек встречается чаще, чем упорядоченное. Тем не менее, существует ряд случаев, когда пачки регулярным образом следуют друг за другом, образуя достаточно длинные вытянутые образования, напоминающие широкие потоки, окруженные хаотическим морем. Попадая на такое образование, ток распространяется вдоль него, так как там сопротивление минимально, следуя в том направлении, куда ведут его выстроившиеся друг за другом пачки. Такие образования можно назвать «лентами», а сама структура, образованная густым переплетением лент в различных направлениях, приобретает «ленточный» характер. Ленты, как правило, окружены областями, где ориентация пачек остается произвольной. Можно полагать, что сопротивление таких областей больше сопротивления лент, так что ток их частично огибает, распространяясь по лентам.

Длина лент, как правило, на порядок и более превышает размер единичной пачки, так что исчисляется несколькими нанометрами. Ленты группируются в довольно широкие пучки (по 5-10 лент по ширине пучка), причем по длине одного пучка ленты могут претерпевать разрывы, так что после окончания одной ленты следует другая и так далее, в результате чего полная длина такого составного пучка может достигать десятков нанометров

Ленты, как и беспорядочные пачки, наблюдаются методом электронной микроскопии на тщательно отполированных плоских срезах образца. Площадка, на которой производится единичное наблюдение, определяется возможностями сканирования микроскопа и, как правило, имеет форму квадрата со сторонами в несколько десятков нанометров. При этом на полной площадке помещаются сотни и тысячи пачек, имеющих различную ориентацию. При этом более или менее упорядоченные ленты, как правило, окружены областями, в которых пачки ориентированы почти хаотическим образом.

Ориентация лент в плоскости разреза образца может быть произвольной. Суммарная площадь, занимаемая лентами, составляет не более половины площади разреза образца в целом.

Опыт показывает, что ленточный характер расположения пачек преобладает в шунгитах, присутствующих в месторождении Нигозеро, тогда как беспорядочное их расположение встречается чаще в шунгитах из месторождения Максово. Можно полагать, что характер расположения пачек определяется процессами формирования шунгита на протяжении времени геологического масштаба.

## **2. Общий характер структуры на наноуровне**

Несмотря на видимый почти хаотический характер структуры, наблюдаемой на поле, полученном методом электронной микроскопии [30, стр.13, рис.1.1], можно выделить ряд характерных особенностей, позволяющих навести определенную систему.

Так, на общем поле, получаемом методом электронной микроскопии, как правило, наблюдаются два вида мелкой структуры:

Структура №1 – «сильноконтрастная», названная так потому, что составляющие ее части наблюдаются с высоким контрастом, в черно-белом изображении как почти черные и почти белые. Эта структура образована достаточно упорядоченными периодически чередующимися темными и светлыми полосами, выстроенными в одном и том же определенном направлении. Величина периода такой структуры – одна и та же на всей площади поля. Ширина тех и других полос составляет около 0,15 нм, так что период – около 0,30 нм. Длина полос может превышать период на порядок и более, вплоть до 5-10 нм. Полосы группируются в более широкие вытянутые образования, содержащие по ширине 5-7 и более полос, причем длина таких образований может превышать длину полос в несколько раз, составляя до 10-20 нм и более. Далее будем называть такие полосы – «лентами», а сгруппированные из них вытянутые образования – «пучками».

Структура №2 – «слабоконтрастная», названная так потому, что составляющие ее части наблюдаются с крайне малым контрастом, в черно-белом изображении немного светлее и немного темнее серого, среднего между черным и белым сильноконтрастной структуры.. Эта структура образована

неупорядоченно расположенными темными и светлыми пятнами, характерный размер которых – тот же, что размер полос высококонтрастной структуры (порядка 0,15 нм). Однако здесь эти пятна не группируются в длинные полосы, а располагаются случайным образом, в лучшем случае образуя кусочки полос в два-три пятна, которые ориентируются друг относительно друга в произвольных направлениях.

Выполненные в настоящей работе исследования различных образцов шунгита методом электронной микроскопии на поле 80x80 нм показывают, что высококонтрастная и слабоконтрастная структуры распределяются по площади поля довольно крупными более или менее однородными пятнами неправильной формы. Границы пятен, то есть областей существования той или иной структуры, довольно размыты, однако их все же можно выделить с точностью до 2-3 нм. Наиболее характерные размеры пятен колеблются от 5 до 20 нм. Относительное соотношение площадей, занимаемых той и другой структурой, обычно близко к единице, то есть суммарные площади тех и других областей примерно одинаковы. Хотя попадаются образцы, где ленты очень короткие или почти отсутствуют, но наблюдаемый контраст структуры довольно высокий. В то же время, на некоторых образцах контраст лент не особенно выражен, так что ленты, хотя и есть, но довольно бледные. Напомним, что все рассматриваемые в настоящей работе явления относятся к структуре только углерода без примеси кварца, тогда как концентрация углерода в образце в целом может быть различной (от 3% до 97%) [30]. Некоторые наблюдения показывают, что характер структуры углерода определяется месторождением, откуда добываются исследуемые образцы шунгита, то есть условиями формирования шунгита в геологическом масштабе времени. В общем случае вопрос о соотношении того и другого видов структуры и природе его происхождения требует отдельного исследования. Здесь же далее будут рассмотрены только некоторые частные случаи, имевшие место в экспериментальной практике авторов.

### 3. Схема построения контурной карты

В общем случае характер изображения, получаемого методом электронной микроскопии, довольно хаотичен, поэтому стоит задача выделить наиболее главные его черты. В настоящей работе основное внимание уделено ленточной структуре, поэтому сначала рассмотрим метод выделения из наблюдаемого беспорядка именно такой структуры, чтобы ее можно было анализировать доступными средствами. Обратимся к рис.1, где показаны характерные примеры наблюдаемой структуры и иллюстрируется способ ее обработки для проведения дальнейших измерений.

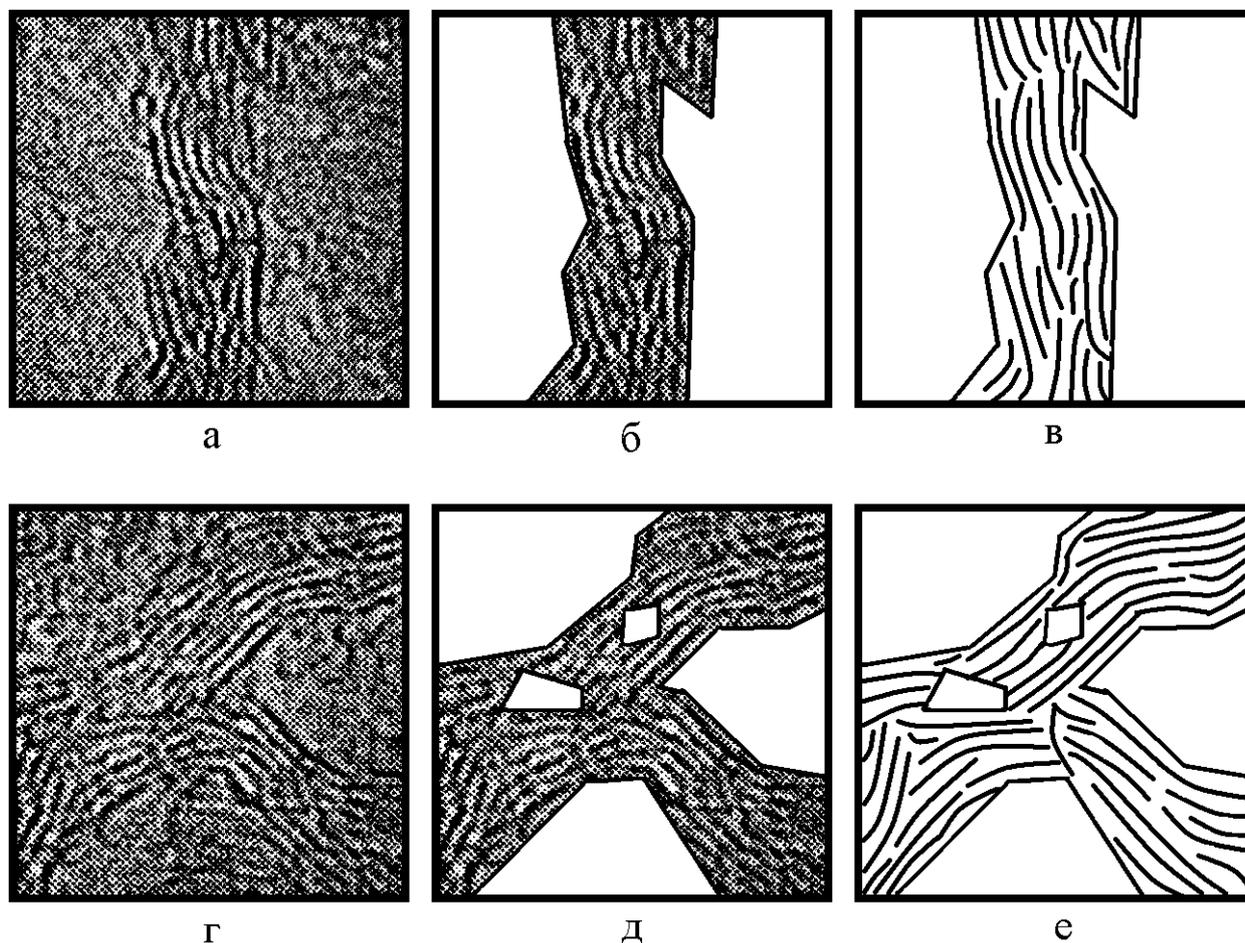


Рис.1. Общий вид структуры и схема построения контурной карты.  
 а, г – исходное изображение поля размером 10x10 нм;  
 б, д – выделение контуров областей с сильноконтрастной структурой;  
 в, е – построение контурной карты.

На рис.1 эюрами «а» и «г» показаны характерные примеры общего изображения размером 10x10 нм. На верхнем рисунке (а) четко виден один

пучок, имеющий сильноконтрастный характер. Пучок в целом ориентирован в вертикальном направлении. По ширине он содержит 5-7 лент (черного цвета). Отдельные ленты по длине пучка иногда претерпевают разрывы, однако общая ширина пучка сохраняется почти постоянной. По обе стороны от пучка располагаются области слабоконтрастной структуры. Видно, что они значительно бледнее и имеют почти однородный серый тон. Какие-то структурные образования можно различить, но лент они не образуют.

На рис.1г показан другой вариант структуры. Здесь пучок лент выходит из левого края рисунка, после чего, перемещаясь направо, раздваивается на две почти одинаковые части. До раздвоения пучок содержит 10-12 лент, а после раздвоения, каждая из его частей – по 7-9 лент. Далеко не все ленты переходят от целого пучка в его части, некоторые ленты обрываются, взамен чего образуются новые. Характерным признаком остается опять четкая структура, образованная достаточно протяженными лентами, сгруппированными в пучки. Вне пучка также имеются области слабоконтрастного характера, не имеющие четко выраженной сколько-нибудь упорядоченной структуры.

Для дальнейшего анализа были выбраны области сильноконтрастной структуры, схема выделения которых из общего поля показана на рис.1б и 1д. С технической стороны графическим образом выделялись границы между областями сильно и слабоконтрастной структуры, после чего области слабоконтрастной стирались, образуя сплошное белое поле. Следующим этапом было выделение лентообразного характера сильноконтрастной структуры. Для этого на изображении прочерчивались черные линии, соответствующие темным полосам в пределах отдельных лент. После этого, все промежутка между построенными черными линиями зачищались, давая картину, показанную на рис.1в и 1е. Такая картина отражала расположение лент на исходном изображении, причем контуры полос соответствовали контурам исходных лент, вследствие чего получающаяся картина была названа «контурной картой».

#### 4. Интерпретация изображения структуры на микроуровне

Согласно интерпретации изображений структуры шунгита, получаемых методом электронной микроскопии [30], приведенные на рис.1 темные и светлые полосы соответствуют наблюдаемым в торец слоям графена и промежуткам между ними. Периодическая структура полос соответствует наблюдению графеновых пачек, представляющих собой стопку из слоев графена, разделенных промежутками.

Таким образом, можно считать, что приведенные на рис.1 два вида структуры, соответствуют двум различным конфигурациям расположения графеновых пачек. Схема таких возможных конфигураций показана на рис.2.

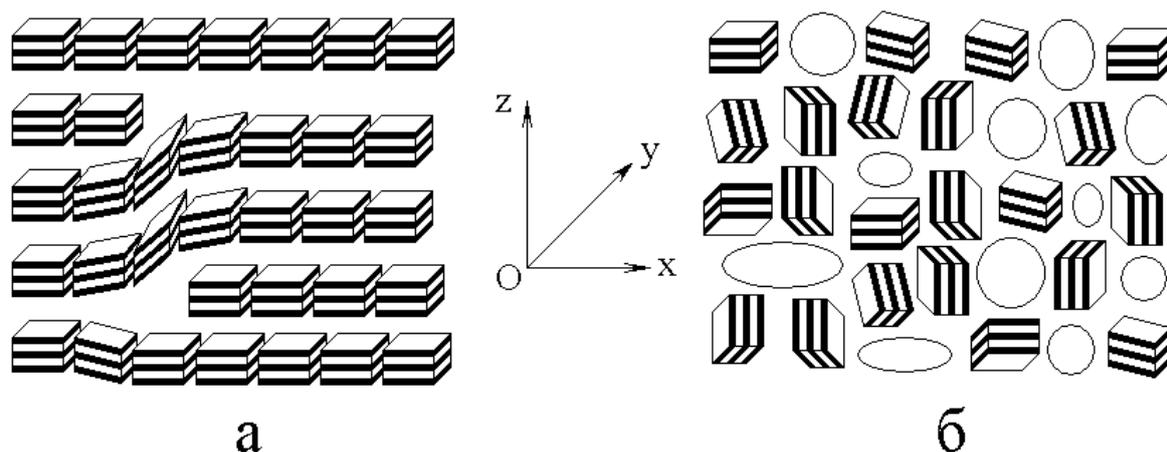


Рис.2. Схема расположения графеновых пачек в сильноконтрастной (а) и слабоконтрастной (б) структурах.

Предполагается, что в случае сильноконтрастной структуры (рис.2а) графеновые пачки сформированы в достаточно протяженные ленты. Внутри этих лент слои графена во все пачках ориентированы в одном и том же направлении, соответствующем оси ленты. Пачки состыкованы друг с другом с минимальными промежутками, так что для электрического тока вдоль плоскости ленты образуется продольный канал с высокой проводимостью, определяемой проводимостью слоя графена вдоль его плоскости.

В случае слабоконтрастной структуры (рис.2б) графеновые пачки ориентированы в произвольных направлениях, формирования лент не происходит, а расположение и ориентация пачек носят хаотический характер.

Промежутки между пачками могут быть как небольшими, меньшими характерного размера пачки, так и значительно превышающими такой размер. Более того, между случайно ориентированными пачками могут оставаться незаполненные места (согласно терминологии [30, стр.15-16, рис.1.2] – «поры»), на рисунке отмеченные округлыми контурами. Электрический ток при протекании вдоль такой структуры, может иметь весьма причудливо изогнутую траекторию и испытывает сопротивление, значительно большее, чем в сильноконтрастной структуре.

### 5. Выгодная и невыгодная ориентации пачек

Для того, чтобы оценить проводимость структуры в обоих случаях, обратимся к рис.3, где показаны две предельных ориентации графеновых пачек для случая тока, протекающего вдоль оси  $Ox$ . При этом предполагается, что направление тока принудительным образом задано извне, например, путем приложения каких-либо контактов (один из контактов расположен в области отрицательной части оси  $Ox$ , другой – в области положительной части той же оси).

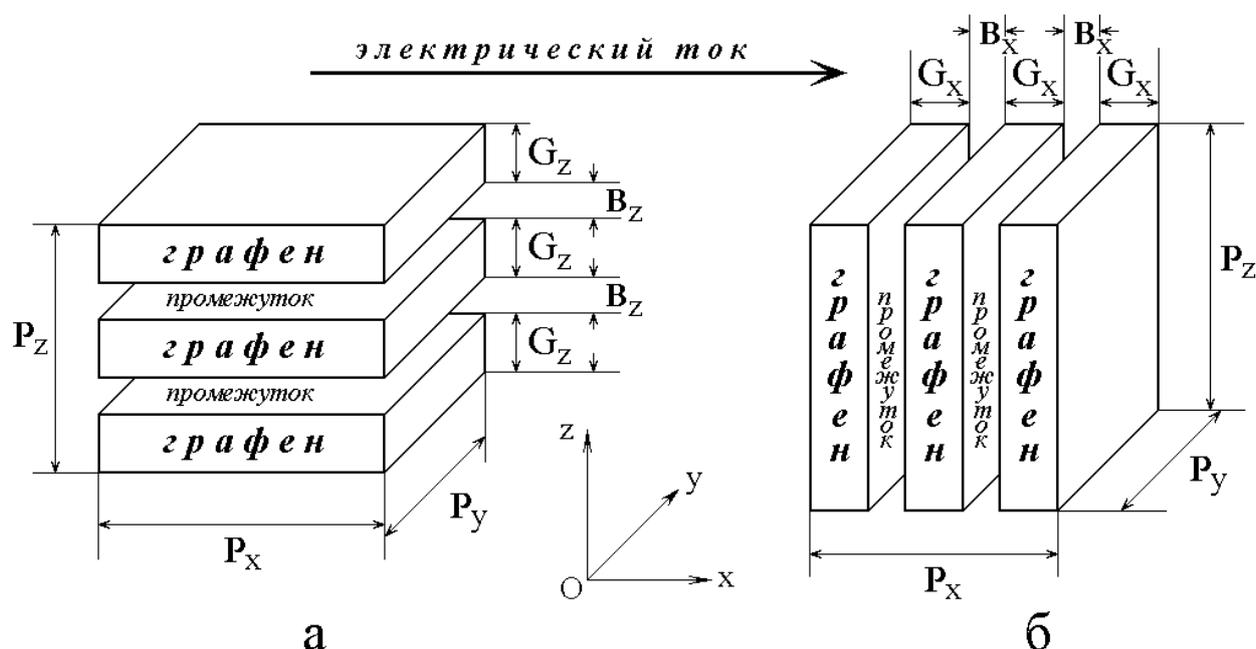


Рис.3. Два крайних случая ориентации графеновых пачек относительно направления тока, текущего вдоль оси  $Ox$ : а – ток течет вдоль слоев графена; б – ток течет поперек слоев графена. Обозначения:  $P_x, P_y, P_z$  – размеры пачки по осям координат,  $G_x, G_z$  – толщина слоя графена,  $B_x, B_z$  – толщина промежутка между слоями графена.

Пачка предполагается образованной собранными в стопку одинаковыми прямоугольными слоями графена, разделенными одинаковыми промежутками.

Ориентация пачки относительно направления тока, может иметь два крайних варианта: выгодный, когда ее сопротивление мало и невыгодный, когда ее сопротивление велико.

В случае выгодной ориентации ток течет точно вдоль слоев графена, продольное сопротивление каждого из которых мало, вследствие чего сопротивление всей пачки в целом получается тоже малым. Такая ориентация пачки показана на рис.3а.

В случае невыгодной ориентации ток течет поперек слоев графена, поперечное сопротивление каждого из которых велико, так что сопротивление всей пачки в целом получается большим. Такая ориентация пачки показана на рис.3б.

Между этими двумя крайними ориентациями могут быть промежуточные, сопротивление которых также принимает промежуточное между крайними значение.

## **6. Сопротивление структуры на основе модели трубок тока**

Рассмотрим сначала проводимость обоих видов структуры на основе модели трубок тока [60], ориентированных вдоль оси  $Ox$ . При этом положим, что сильноконтрастной структуре соответствует выгодная ориентация пачек внутри трубки, а слабоконтрастной – невыгодная.

Возможные варианты ориентации пачек внутри трубки показаны на рис.4. Трубка, показанная на рис.4а, соответствует выгодной ориентации пачек. Все пачки имеют одинаковые размеры и расставлены на одинаковых расстояниях. Этот случай соответствует сильноконтрастной структуре.

Трубка, показанная на рис.4б, соответствует невыгодной ориентации пачек. Размеры пачек и расстояния между ними также одинаковы. Этот случай соответствует крайнему варианту слабоконтрастной структуре и на практике, по-видимому, если и реализуется, то только в редких случаях, так как структура хорошо упорядочена, а изображения слабоконтрастной структуры дают хаос.

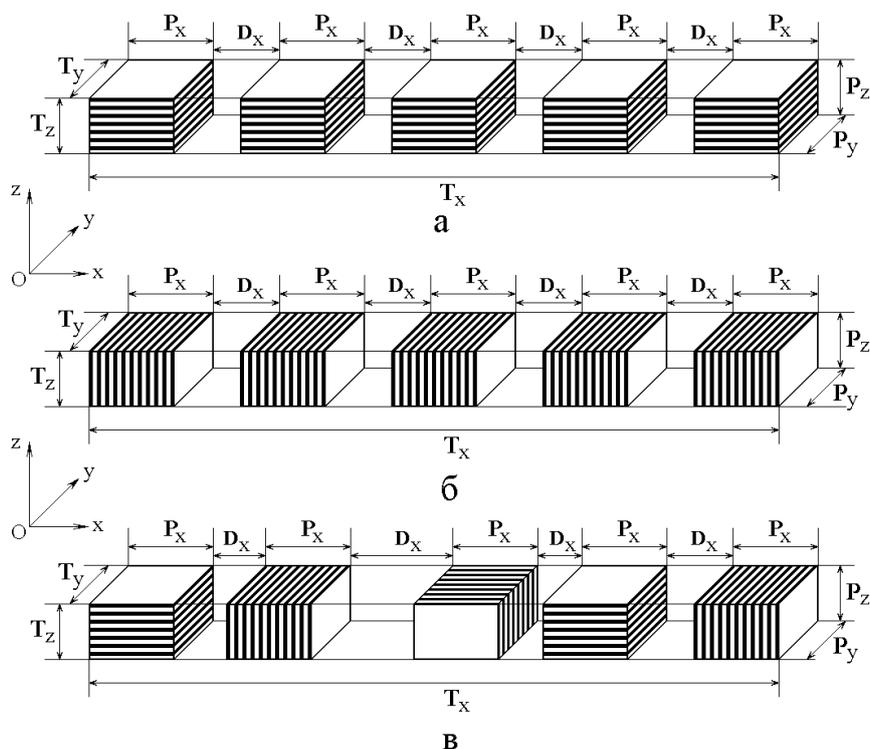


Рис.4. Возможные виды трубок тока, текущего вдоль оси  $Ox$  :  
 а – при наиболее выгодной ориентации пачек;  
 б – при наименее выгодной ориентации пачек;  
 в – при произвольной ориентации пачек.

Трубка, показанная на рис.4в соответствует промежуточному случаю между двумя предыдущими. Здесь размеры пачек одинаковы, но расстояния между ними и их ориентация различны (могут меняться хаотическим образом). По-видимому, именно такое расположение пачек соответствует слабоконтрастной структуре (без учета пор).

Далее эти случаи будут рассмотрены по отдельности в рамках аппарата, предложенного в работе [60]. Сначала приведем сводку основных используемых обозначений (по осям  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ ):

$\rho_{Gx}$ ,  $\rho_{Gy}$ ,  $\rho_{Gz}$  – удельные сопротивления слоя графена;

$\rho_{Bx}$ ,  $\rho_{By}$ ,  $\rho_{Bz}$  – удельные сопротивления промежутков между слоями графена;

$\rho_{Dx}$ ,  $\rho_{Dy}$ ,  $\rho_{Dz}$  – удельные сопротивления промежутков между пачками;

$R_{Gx}, R_{Gy}, R_{Gz}$  – абсолютные сопротивления слоя графена;

$R_{Bx}, R_{By}, R_{Bz}$  – абсолютные сопротивления промежутка между слоями

графена;

$R_{Px}, R_{Py}, R_{Pz}$  – абсолютные сопротивления пачки;

$R_{Dx}, R_{Dy}, R_{Dz}$  – абсолютные сопротивления промежутков между

пачками;

$R_{Tx}, R_{Ty}, R_{Tz}$  – абсолютные сопротивления трубки;

$N_{Px}, N_{Py}, N_{Pz}$  – количества слоев в пачке;

$N_{TPx}, N_{TPy}, N_{TPz}$  – количества пачек в трубке;

$N_{TDx}, N_{TDy}, N_{TDz}$  – количества промежутков в трубке;

$T_x$  – полная длина трубки.

Теперь перейдем к расчету сопротивлений трубок.

## 7. Трубка с выгодной ориентацией пачек

Выполняя геометрический расчет с учетом электрических параметров на основе пошагового алгоритма, приведенного в работе [60], получаем сопротивление пачки в виде:

$$R_{Px} = \frac{R_{Gx} R_{Bx}}{N_{Pz} R_{Bx} + (N_{Pz} - 1) R_{Gx}}, \quad (1)$$

где:

$$R_{Gx} = \frac{\rho_{Gx} G_x}{G_y G_z}; \quad (2)$$

$$R_{Bx} = \frac{\rho_{Bx} B_x}{B_y B_z}; \quad (3)$$

$$N_{Pz} = \frac{P_z + B_z}{G_z + B_z}. \quad (4)$$

При расчете сопротивления пачки следует сначала с использованием геометрических параметров  $G_x, G_y, G_z, B_x, B_y, B_z, P_z$  и электрических  $\rho_{Gx}, \rho_{Bx}$  по формулам (2)-(4) определить промежуточные величины  $R_{Gx}, R_{Bx}, N_{Pz}$ , после чего по формуле (1) найти собственно сопротивление пачки  $R_{Px}$ .

Сопротивление трубки в целом при этом равно:

$$R_{Tx} = N_{Tx}R_{Px} + (N_{Tx} - 1)R_{Dx}, \quad (5)$$

где:

$$R_{Px} = \frac{R_{Gx}R_{Bx}}{N_{Pz}R_{Bx} + (N_{Pz} - 1)R_{Gx}}; \quad (6)$$

$$R_{Dx} = \frac{\rho_{Dx}D_x}{G_y P_z}; \quad (7)$$

$$N_{Tx} = \frac{T_x + D_x}{G_x + D_x}. \quad (8)$$

Здесь также сначала по формулам (6)-8) (где (6) уже определено по формуле (2)), с учетом длины трубки  $T_x$ , следует определить промежуточные величины  $R_{Px}, R_{Dx}, N_{Tx}$ , после чего использовать их для получения сопротивления трубки  $R_{Tx}$  с помощью формулы (5).

### 8. Трубка с невыгодной ориентацией пачек

С помощью алгоритма, приведенного в работе [60], подобно предыдущему случаю, получаем сопротивление пачки в виде:

$$R_{Px} = N_{Px}R_{Gx} + (N_{Px} - 1)R_{Bx}, \quad (9)$$

где:

$$R_{Gx} = \frac{\rho_{Gx}G_x}{G_y G_z}; \quad (10)$$

$$R_{Bx} = \frac{\rho_{Bx} B_x}{B_y B_z}; \quad (11)$$

$$N_{Px} = \frac{P_x + B_x}{G_x + B_x}. \quad (12)$$

Сопротивление пачки здесь находится аналогичным путем, то есть сначала из геометрических и электрических параметров по формулам (10)-(11) определяются промежуточные величины  $R_{Gx}$ ,  $R_{Bx}$ ,  $N_{Px}$ , которые затем подставляются в (9), откуда находится  $R_{Px}$ . Надо учитывать, что здесь, несмотря на сходство обозначений со случаем пачки с выгодной ориентацией, геометрические и электрические параметры будут другими.

Сопротивление трубки в целом при этом равно:

$$R_{Tx} = N_{Tx} R_{Px} + (N_{Tx} - 1) R_{Dx}, \quad (13)$$

где:

$$R_{Px} = N_{Px} R_{Gx} + (N_{Px} - 1) R_{Bx}; \quad (14)$$

$$R_{Dx} = \frac{\rho_{Dx} D_x}{G_y P_z}; \quad (15)$$

$$N_{Tx} = \frac{T_x + D_x}{P_x + D_x}. \quad (16)$$

Здесь порядок вычисления – тот же, то есть сначала находятся  $R_{Px}$ ,  $R_{Dx}$  и  $N_{Tx}$  по формулам (14)-(16), которые с помощью (13) позволяют определить сопротивление трубки  $R_{Tx}$ . На значения параметров также следует обращать повышенное внимание.

## 9. Трубка с произвольной ориентацией пачек

Этот случай является промежуточным между первыми двумя, так что и сопротивление будет иметь промежуточную величину. В статистическом плане можно предположить, что половина пачек в трубке имеет выгодную

ориентацию, а половина невыгодную. При этом сопротивление трубки в целом будет равно сумме сопротивлений ее половин.

### 10. Оценка сопротивлений трубок с различной ориентацией пачек

Оценим сопротивления трубок с различной ориентацией пачек. Для этого, подобно [60], возьмем следующие типичные параметры.

Трубка с выгодной ориентацией:

$$G_x = 5 \text{ нм}; G_y = 5 \text{ нм}; G_z = 1 \text{ нм};$$

$$B_x = 5 \text{ нм}; B_y = 5 \text{ нм}; B_z = 1 \text{ нм};$$

$$P_z = 5 \text{ нм}; D_x = 1 \text{ нм}; T_x = 20 \text{ нм}.$$

$$\rho_{Gx} = 10^{-7} \text{ Ом м}; \rho_{Bx} = 10^{-4} \text{ Ом м}; \rho_{Dx} = 10^{-4} \text{ Ом м}.$$

При этих значениях параметров, в соответствии с (5)-(8), получаем сопротивление одной пачки:  $R_{Px} = 33 \text{ Ом}$ , а сопротивление трубки в целом

$$R_{Tx} = 4 \cdot 10^4 \text{ Ом}.$$

Трубка с невыгодной ориентацией:

$$G_x = 1 \text{ нм}; G_y = 5 \text{ нм}; G_z = 5 \text{ нм};$$

$$B_x = 1 \text{ нм}; B_y = 5 \text{ нм}; B_z = 5 \text{ нм};$$

$$P_x = 5 \text{ нм}; D_x = 1 \text{ нм}; T_x = 20 \text{ нм}.$$

$$\rho_{Gx} = 10^{-4} \text{ Ом м}; \rho_{Bx} = 10^{-4} \text{ Ом м}; \rho_{Dx} = 10^{-4} \text{ Ом м}.$$

При этих значениях параметров, в соответствии с (9)-(12) и (5)-(8), получаем сопротивление одной пачки:  $R_{Px} = 2 \cdot 10^4 \text{ Ом}$ , а сопротивление трубки в целом  $R_{Tx} = 2 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ .

Можно видеть, что сопротивление пачки с выгодной ориентацией меньше сопротивления пачки с невыгодной примерно на три порядка, тогда как сопротивление трубки с выгодной ориентацией меньше сопротивления трубки с невыгодной ориентацией всего на порядок. Такое различие происходит из-за того, что в трубке с выгодной ориентацией основное сопротивление

обеспечивают не пачки, а промежутки между ними, так что их роль в формировании сопротивления трубки, по крайней мере, при принятых значениях параметров, преобладает над ролью слоев графена. Для трубки с произвольной ориентацией пачек (рис.4в) сопротивление должно иметь промежуточное значение между полученными двумя, то есть при принятых параметрах составлять от  $4 \cdot 10^4$  до  $2 \cdot 10^5$  Ом, однако, если полагать, что те и другие ориентации пачек представлены в равной мере, то есть каждая из них занимает половину трубки, то полное сопротивление, получаемое последовательным соединением таких половин, будет составлять около  $1,2 \cdot 10^5$  Ом, то есть опять сопротивление промежутков примет главенствующее значение.

## 11. Общая схема метода блочной дискретизации

Главной целью настоящей работы является определение электрической проводимости структуры, представляющей собой совокупность сложным образом распределенных в пространстве атомов углерода. Метод электронной микроскопии позволяет наблюдать в этой структуре плоские образования, каковыми являются графеновые пачки, состоящие из сложенных в параллельные стопки слоев графена, разделенных промежутками. Пачки могут группироваться в более или менее упорядоченные ленты или распределяться хаотическим образом.

В общем случае структура является весьма сложной, так что прямой расчет ее электрических свойств с учетом проводимости пачек и их распределения по пространству крайне затруднителен. Однако изучение даваемых электронным микроскопом изображений плоскостного среза структуры показывает, что расположение пачек, их ориентация и условия группирования по полной плоскости структуры, в основном, сохраняются.

Можно полагать, что интегральные свойства структуры в целом при уменьшении ее размеров до определенных пределов также в общем сохраняются. То есть, вырезанный из общей структуры достаточно малый

участок будет иметь такую же удельную проводимость, как и вся структура в целом. Разумеется, подобное уменьшение размеров участка нельзя продолжать до бесконечности. Так, если в результате уменьшения в пределах участка останется всего одна графеновая пачка, то свойства ее не будут однозначно совпадать со свойствами структуры в целом. Еще меньший небольшой фрагмент пачки, одного слоя графена или промежутка между слоями тем более не будет повторять свойства пачки в целом или всей структуры.

Тем не менее, можно ожидать, что при разумном выборе размеров участка, он окажется настолько малым, что свойства его уже можно будет рассчитать вполне доступными средствами.

Если взять несколько таких участков в различных частях полной структуры, рассчитать их свойства по отдельности, после чего найти среднее значение, то можно полагать, что это значение будет отражать свойства структуры в целом достаточно объективно.

Далее полную структуру можно представить в виде дискретной совокупности таких одинаковых усредненных участков, свойства которых теперь будут известными, в результате чего полный расчет такой структуры, ввиду ее периодичности и однородности, окажется не сложным и может быть выполнен достаточно простыми средствами.

Можно полагать, что полученные таким способом свойства дискретной структуры будут отражать свойства исходной структуры в достаточно объективной мере.

Такой способ расчета свойств структуры будем называть далее методом «блочной дискретизации».

Итак, метод блочной дискретизации состоит в том, что весь массив разбивается на участки (блоки), достаточно похожие друг на друга, после чего анализируется несколько участков, из которых получается среднее. Затем это среднее тиражируется много раз, в результате чего получаются параметры поля в целом.

## 12. Пошаговый алгоритм метода блочной дискретизации

Приведем последовательность действий метода по шагам:

### Шаг №1.

Получается (снимается в эксперименте) карта геометрического распределения характерного параметра (например, углерода) на полном поле.

### Шаг №2.

Выбирается размер типичного участка (блока), то есть такого, на котором геометрические параметры распределяются похожим образом при размещении участка в любой области поля. Размер участка должен быть достаточно большим, чтобы на нем сохранялись все геометрические свойства поля в целом, однако достаточно малым, чтобы параметры в пределах этого участка можно было рассчитать достаточно просто. Здесь нужен компромисс, возможно, несколько проб и ошибок. Нужен критерий похожести, возможно с каким-то интервалом отклонения (доверительный интервал?), в пределах которого свойства участка должны повторяться при любом расположении его на площади полного поля.

### Шаг №3.

На полное поле накладывается регулярная сетка, размер ячейки которой равен выбранному размеру участка.

### Шаг №4.

Берется несколько участков из различных частей поля, для каждого участка выполняется расчет геометрических параметров, после чего эти параметры усредняются с тем, чтобы получить типичные геометрические параметры одного участка.

### Шаг №5.

Если необходим расчет не только геометрических, но и других параметров, например проводимости, то расчет такого параметра выполняется на основе усредненных геометрических параметров типичного участка, полученных на шаге №4.

### Шаг №6.

Составляется сетка, подобная сетке, наложенной ранее на общее поле, однако теперь ячейки сетки заполняются одинаковыми участками, имеющими типичные параметры.

#### **Шаг №7.**

Рассчитываются параметры всего поля, состоящего из одинаковых участков, что и принимается как искомые параметры начальной задачи.

### **13. Развитие метода для определения проводимости**

Для определения интегральной проводимости сетку из одинаковых усредненных участков можно представить в виде сетки из электрических резисторов, после чего рассчитать общее сопротивление методом Кирхгофа [61, 62]. В качестве более простого варианта можно исходить из законов параллельного и последовательного соединений резисторов. Так как ток между параллельными цепями одинаковых резисторов идти не будет, то получится структура из одинаковых трубок, внутри каждой из которых резисторы соединены последовательно, а сами трубки соединены параллельно.

Такая программа определения проводимости будет реализована далее.

### **14. Получение дискретных блоков из общей карты**

Для шунгита с малым и средним содержанием углерода проводящая фаза группируется в образования, размеры которых исчисляются единицами и десятками микрон. Для шунгита с высоким содержанием углерода проводящая фаза занимает почти весь объем образца. В любом случае проводящая фаза образует области с достаточно плотным распределением углерода. В большинстве случаев эта плотность настолько велика, что карта, снимаемая электросиловым микроскопом в пределах таких областей, становится совершенно одноцветной (целиком черной или белой, в зависимости от настройки аппаратуры). При этом применение метода бинарной дискретизации, в первую очередь выделение цепей одноцветных элементов, становится затруднительным [53-56].

В этом случае для определения проводимости чистого углерода более пригоден метод электронной микроскопии, позволяющий определить

структурное распределение атомов углерода на наноуровне. Можно полагать, что полученное таким методом распределение углерода с помощью метода блочной дискретизации позволит определить проводимость образца.

Необходимым условием возможности применения метода блочной дискретизации является более или менее однообразная картина распределения проводящей фазы (углерода) на плоскости образца. Ключевым моментом метода является выбор размеров дискретного участка. Рассмотрим применение метода на конкретном примере образца шунгита из месторождения Нигозеро, имеющего концентрацию углерода 97% и удельную проводимость  $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ .

Обратимся к рис.5, где показаны этапы блочной дискретизации полной карты, полученной методом электронной микроскопии.

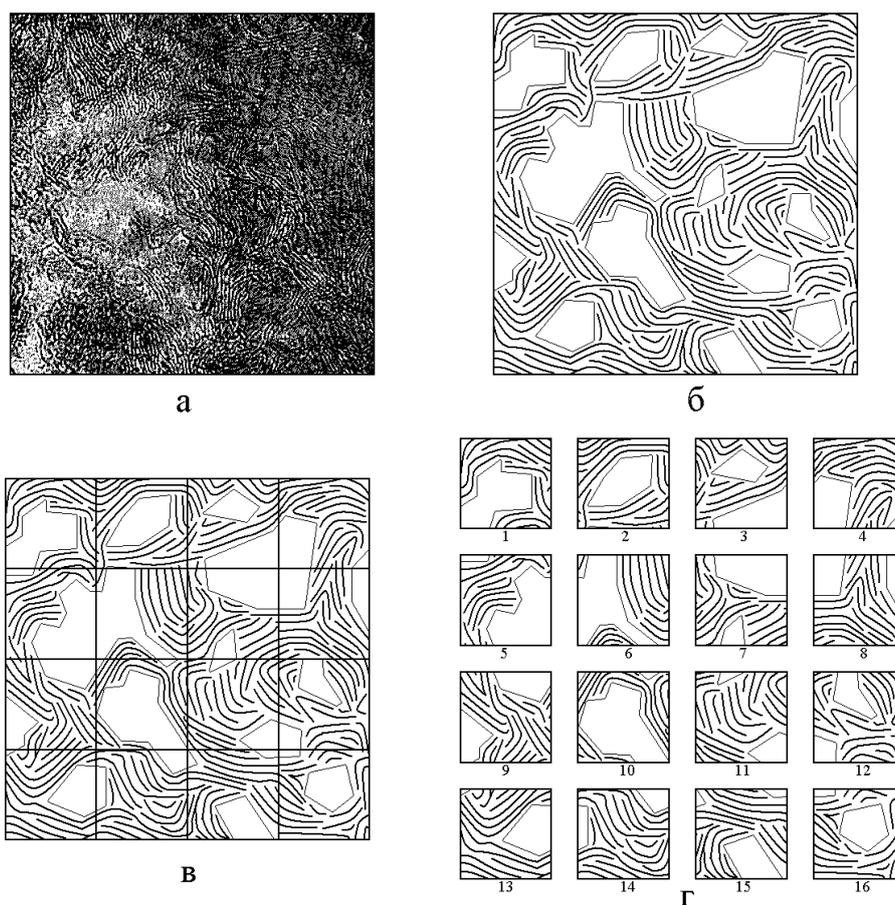


Рис.5. Схема блочной дискретизации карты, полученной методом электронной микроскопии. Размер полного поля карты – 40x40 нм.

а – общая картина поля; б – контурная карта поля; в – наложение сетки на поле (ячейки сетки – 10x10 нм); г – разбиение поля на блоки.

Из рис.5 видно, что карта содержит множество темных и светлых полос, образующих два вида структуры – сильноконтрастную и слабоконтрастную (раздел 2). Траектории распространения тока в такой структуре могут быть крайне извилистыми и разветвленными, так что применение метода трубок тока [60] из-за сильной хаотизации структуры вряд ли способно дать достоверную информацию о проводимости.

Определенное упрощение структуры дает построение контурной карты (раздел 3), приведенной на рис.5б. Ввиду крайней сложности структуры, при построении контурной карты использовались контуры не каждой ленты по отдельности (как это было сделано при построении рис.1), а усредненные по двум-трем лентам, идущим параллельно, вследствие чего структура лент получалась более редкой в 2-3 раза. Такое упрощение было сделано для того, чтобы уменьшить громоздкость последующих расчетов. В целом, из рис.5б можно видеть, что характерный размер заполненных лентами и свободных участков составляет от 3 до 12 нм.

Можно полагать, что в пределах порядка 10 нм свойства структуры более или менее сохраняются, то есть эта величина может быть принята за характерный размер дискретного участка. Такое предположение позволяет наложить на поле сетку из квадратных ячеек размерами 10x10 нм. Полученная картина показана на рис.5в. Разделение поля на отдельные ячейки дает картину, показанную на рис.5г. Все поле получилось разделенным на 16 блоков, в каждом из которых присутствуют как заполненные, так и свободные участки примерно в близком друг к другу соотношении.

Дальнейшая процедура будет состоять, во-первых, из определения степени однообразности блоков и, во-вторых – в построении типичного блока на основе усреднения параметров отдельных блоков.

## **15. Клеточная дискретизация блоков**

Следующий этап состоит в изучении индивидуальной структуры блоков по отдельности.

Из рис.5г можно видеть, что каждый блок содержит области,

заполненные лентами и свободные. Для того, чтобы можно было измерять геометрические параметры этих областей и входящих в них лент, наложим на каждый блок сетку из квадратных ячеек размером 1x1 нм. Получающаяся картина иллюстрируется рис.6, где в качестве примера показаны два блока №1 и №9, слева – чистые и справа – с наложенной на них сеткой.

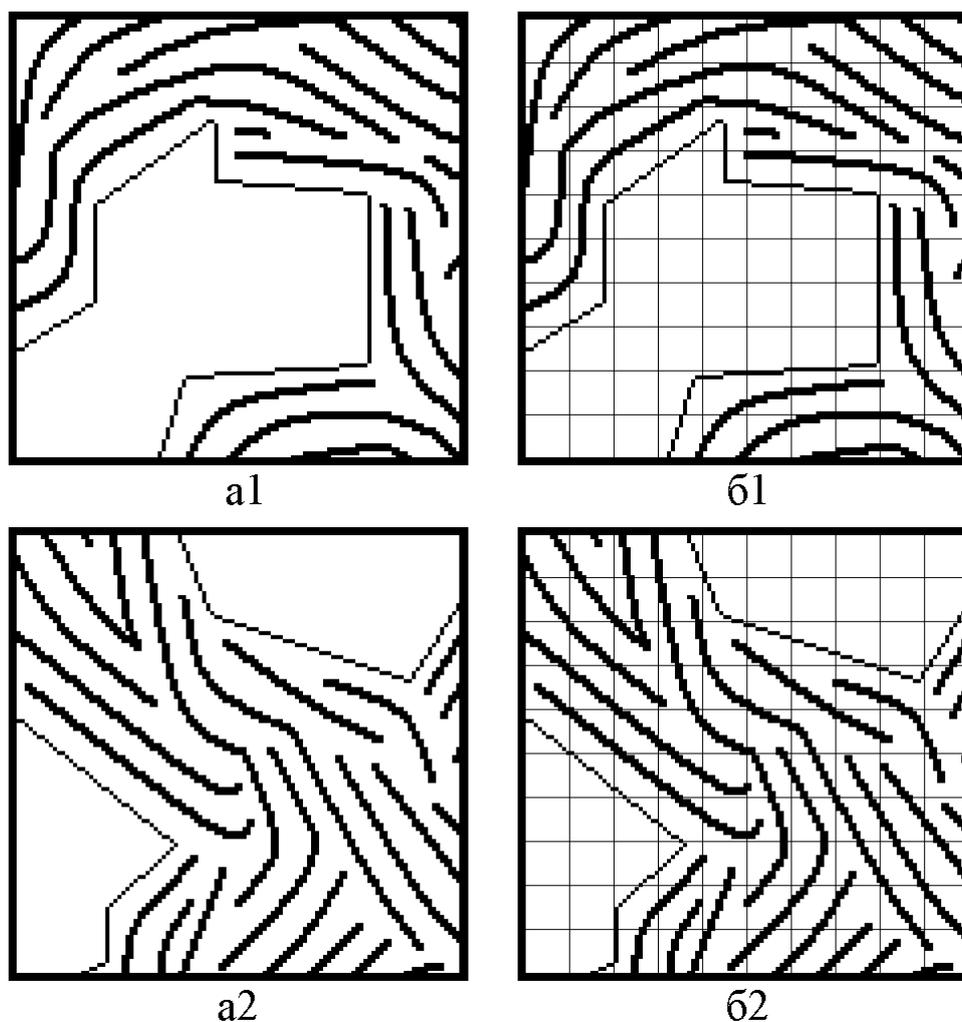


Рис.6. Схема клеточной дискретизации блоков. 1 – блок №1; 2 – блок №9. a1, a2 – исходные блоки; б1, б2 – блоки с наложенной сеткой.

Из рисунка можно видеть, что сетка примерно соответствует грубым структурным элементам блоков. Так, количество свободных клеток сетки дает полную площадь свободной части блока, а количество занятых – полную площадь занятой части того же блока. Подсчет клеток вдоль каждой линии позволяет определить длину лент с точностью порядка половины клетки.

**Замечание.** Рассмотренная в настоящем разделе клеточная дискретизация является процедурой подчиненной и с требованием выбора оптимального размера блока не связанная. Задача этой процедуры состоит только в определении параметров элементов блока после того, как основная дискретизация, то есть разбиение общего поля на блоки, уже выполнена. Вообще говоря, эту задачу можно решить различными способами, например, очертить области, заполненные лентами, ломаными линиями, после чего найти их площадь методами элементарной геометрии. Таким же образом можно поступить с длиной лент. Примененный здесь способ наложения сетки с квадратными ячейками представляется авторам достаточно удобным. Использование более мелкой сетки, по-видимому, дало бы более точные значения, однако, учитывая, что в других блоках эти значения будут другими, после чего все равно будет проводиться общее усреднение, тогда как сгущение потребует большего объема работы по подсчету клеток (возрастающего в квадратичной пропорции), можно полагать, что дальнейшее сгущение сетки вряд ли целесообразно.

## 16. Статистические характеристики блоков

Теперь, когда каждый блок разбит на клетки, найдем статистические характеристики совокупности всех блоков.

Обратимся к таблице №1, где приведены индивидуальные параметры для каждого блока в отдельности, после чего вычисляются средние значения. На данном этапе анализируется количество заполненных и свободных клеток, а также количество лент в блоке.

В первом столбце таблицы приведены номера блоков от 1 до 16 в соответствии с рис.5г. Во втором столбце приведены количества клеток блока  $N_F$ , свободные от лент. В третьем столбце приведены количества клеток блока  $N_R$ , содержащих ленты или их фрагменты. Суммарное количество тех и других клеток равно полному числу клеток на всем поле блока  $N_P$ , то есть выполняется равенство:

$$N_F + N_R = N_P. \quad (17)$$

**Таблица №1.** Статистические характеристики блоков.

№ бл.	$N_F$	$N_R$		$N_{BR}$	$L_{BR}$	$L_{AR}$
1	35	65		17	77	4,53
2	24	76		17	83	4,88
3	33	67		18	67	3,72
4	22	78		18	95	5,28
5	43	57		14	62	4,43
6	42	58		14	62	4,43
7	35	65		18	69	3,83
8	24	76		18	83	4,61
9	27	73		25	87	3,48
10	51	49		14	62	4,43
11	10	90		22	91	4,14
12	19	81		22	74	3,36
13	20	80		15	89	5,93
14	10	90		18	104	5,78
15	21	79		19	96	5,05
16	22	78		22	78	3,54
Сред.	27,38	72,62		18,19	79,94	4,46
Откл.	± 11,09	± 31,73		± 3,13	± 12,84	± 0,74
	± 40,5%	± 43,7%		± 17,2%	± 16,1%	± 16,6%

В сетке, используемой в настоящей задаче, полное количество клеток на всем поле блока равно 100. Четвертый столбец оставлен пустым для разграничения данных, относящихся к клеткам (слева) и лентам (справа). В пятом столбце приведено количество лент в блоке –  $N_{BR}$ . В шестом столбце приведена

суммарная длина лент в блоке  $L_{BR}$ , полученная путем подсчета длины каждой ленты по отдельности с последующим суммированием всех полученных значений. В седьмом столбце приведена средняя длина одной ленты в блоке  $L_{AR}$ , полученная путем деления суммарной длины лент на их общее число:

$$L_{AR} = L_{BR} / N_{BR} . \quad (18)$$

В нижних двух строках таблицы приведены средние арифметические значения и квадратичные отклонения по всем анализируемым параметрам. В последней строке приведены те же отклонения, выраженные в процентах.

Можно видеть, что по количеству клеток различие между блоками близко к 40%, тогда как по количеству лент и их длине различие значительно меньше и составляет всего 17%. Величины этих отклонений могут служить критерием правильности выбора размера блоков. Можно полагать, что увеличение размеров блоков приведет к уменьшению отклонений, тогда как уменьшение тех же размеров приведет к увеличению отклонений. Однако увеличение размеров блока при сохранении размеров клеток, с одной стороны, приведет к необходимости подсчета большего числа клеток и лент, и с другой – к расчету более сложной электрической схемы содержащей большее число элементов. В обоих случаях трудоемкость процесса увеличивается, так что в рамках настоящей работы авторы полагают полученное отклонение в 40% достаточно приемлемым.

## 17. Статистическое распределение лент различной длины

Из общего вида блоков следует, что они содержат ленты различной длины от 1 до 10 и более нм. Для построения модели, имеющей статистический характер, следует рассмотреть, ленты какой длины встречаются наиболее часто и какова их доля в общей совокупности лент. С этой целью по каждому блоку рассматривались все присутствующие в нем ленты и измерялась длина каждой ленты в отдельности, после чего по каждому блоку проводился подсчет, сколько лент заданной длины содержится в этом блоке. Полученные данные сведены в таблицу №2.

Таблица №2. Распределение лент заданной длины в различных блоках.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		$S_B$	$S_{BN}$	$S_N$
$L_g$																				
<b>1</b>	3	4	1	1	2	1	3	3	6	3	2	4	1	0	2	1		37	2,230	<b>0,740</b>
<b>2</b>	1	1	3	2	3	2	3	1	3	1	3	4	3	0	3	6		39	2,437	<b>0,780</b>
<b>3</b>	1	2	3	1	1	5	2	3	7	3	4	6	2	4	2	4		50	3,125	<b>1,000</b>
<b>4</b>	7	2	5	2	1	1	3	1	3	2	4	1	2	4	3	5		46	2,875	<b>0,920</b>
<b>5</b>	4	2	3	2	2	2	4	4	1	1	1	5	0	3	1	5		40	2,500	<b>0,800</b>
<b>6</b>	1	2	0	3	0	0	0	2	3	1	6	0	0	2	0	0		20	1,062	<b>0,340</b>
<b>7</b>	0	0	1	5	4	2	2	1	0	1	2	1	2	1	3	0		25	1,562	<b>0,500</b>
<b>8</b>	0	0	0	2	0	2	1	1	0	0	0	1	1	1	2	1		12	0,750	<b>0,240</b>
<b>9</b>	1	2	2	0	1	0	0	2	1	0	0	0	0	0	2	0		10	0,625	<b>0,200</b>
<b>10</b>	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	1	0		5	0,312	<b>0,100</b>
<b>11</b>	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0		4	0,250	<b>0,080</b>
<b>12</b>	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	3	1	0	0		6	0,374	<b>0,120</b>

В таблице первая строка (жирный шрифт, прямой) соответствует номеру блока (от 1 до 16). В первом столбце (жирный шрифт, курсив) приведена длина ленты  $L_g$  в нм. На пересечении строк и столбцов – количество лент, длина которых определяется строкой в блоке, номер которого определяется столбцом. Например, в 3 блоке имеется 5 лент, длина которых равна 4 нм. Или в 5 блоке имеются 4 ленты, длина которых равна 4 нм.

Из таблицы видно, что количество лент той или иной длины в каждом блоке довольно невелико, однако расположение значений отличается высокой хаотичностью. Поэтому в трех правых столбцах таблицы приведены суммарные относительные характеристики, допускающие статистическое рассмотрение:

$S_B$  – суммарное количество лент заданной длины по всем блокам;

$S_{BN}$  – удельное, то есть приходящееся на один блок количество лент заданной длины, то есть:

$$S_{BN} = S_B / N_B, \tag{19}$$

где  $N_B = 16$ ;

$S_N$  – нормированное на максимум (удельное количество лент длиной 3 нм, равное 3,1250) значение  $S_{BN}$ , то есть:

$$S_N = S_{BN} / S_{BN \max}, \tag{20}$$

где  $S_{BN \max} = 3,1250$ .

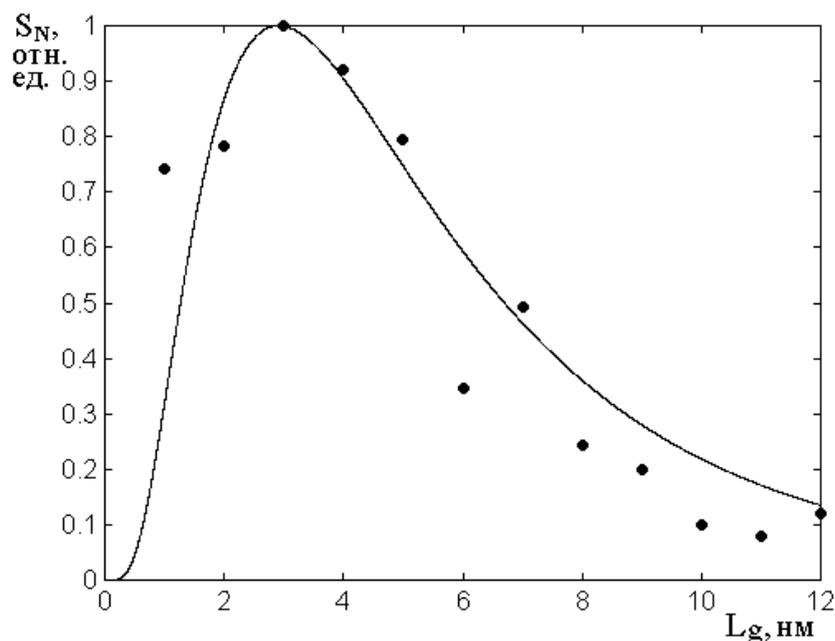


Рис.7. Распределение количества лент заданной длины, усредненное по всем блокам. Точки построены по последнему столбцу таблицы 2. Линия построена по формуле (21).

Для более подробного рассмотрения таких характеристик обратимся теперь к рис.7, построенному по данным таблицы. На рисунке показано относительное количество лент, соответствующих заданной длине, усредненное по всем блокам и нормированное на максимум. По горизонтальной оси отложена длина ленты, а по вертикальной – вероятность присутствия такой ленты в общей структуре образца.

Точки построены по последнему столбцу таблицы №2, а сплошная линия соответствует функции нормального распределения (Гаусса) [63], в котором

аргументом является логарифм от переменной:

$$y = \exp \left\{ -[ \ln(Ax) - B ]^2 \right\}, \quad (21)$$

где  $A = 84$ ,  $B = 5,5$ .

Из рисунка видно, что наиболее вероятная длина ленты равна 3 нм. Для лент с длиной 2 нм плотность вероятности составляет 0,8, для лент длиной 4 нм – 0,9, для лент длиной 5 нм – 0,8. Для лент другой длины, лежащей по обе стороны от этих значений, плотность вероятности резко падает и не превышает 0,5.

### 18. Вероятности длины лент

Рассмотрим вероятности появления лент той или иной длины на общем поле, показанном на рис.5б, исходя из подсчета лент по блокам, представленным на рис.5г. Обратимся к данным таблицы №2 и несколько продолжим полученные там значения, после чего сведем их в таблицу №3.

**Таблица №3.** Вероятности присутствия лент заданной длины на всем поле.

№	$S_{BN}$	$S_N$	$S_{NV}$	$S_{NG}$	$S_{NGV}$
$L_g$					
<b>1</b>	2,2305	<b>0,7400</b>	0,1271	0,3188	<b>0,0526</b>
<b>2</b>	2,4375	<b>0,7800</b>	0,1340	0,8681	<b>0,1433</b>
<b>3</b>	3.1250	<b>1,0000</b>	0,1718	0,9991	<b>0,1649</b>
<b>4</b>	2,8750	<b>0,9200</b>	0,1581	0,9043	<b>0,1493</b>
<b>5</b>	2,5000	<b>0,8000</b>	0,1375	0,7469	<b>0,1233</b>
<b>6</b>	1,0625	<b>0,3400</b>	0,0584	0,5933	<b>0,0979</b>
<b>7</b>	1,5625	<b>0,5000</b>	0,0859	0,4636	<b>0,0765</b>
<b>8</b>	0,7500	<b>0,2400</b>	0,0412	0,3604	<b>0,0595</b>
<b>9</b>	0,6250	<b>0,2000</b>	0,0344	0,2801	<b>0,0462</b>
<b>10</b>	0,3125	<b>0,1000</b>	0,0172	0,2184	<b>0,0361</b>
<b>11</b>	0,2500	<b>0,0800</b>	0,0137	0,1711	<b>0,0282</b>
<b>12</b>	0.3740	<b>0,1200</b>	0,0206	0,1348	<b>0,0222</b>

Параметры, приведенные по столбцам этой таблицы следующие:

$S_{BN}$  – удельное, то есть приходящееся на один блок количество лент заданной длины, получаемое по формуле (19) (эти значения повторяют таковые, приведенные в таблице №2);

$S_N$  – нормированное на максимум (при  $L_g = 3$  нм) значение  $S_{BN}$ , получаемое по формуле (20); эти значения также повторяют таковые, приведенные в таблице №2), причем сумма всех  $S_N$  равна:

$$\sum_{L_g=1}^{12} S_N(L_g) = 5,82; \quad (22)$$

$S_{NV}$  – плотность вероятности присутствия ленты заданной длины, полученная на основе подсчета длин лент по блокам, то есть:

$$S_{NV} = \frac{S_N}{\sum_{L_g=1}^{12} S_N(L_g)}; \quad (23)$$

$S_{NG}$  – плотность вероятности присутствия лент заданной длины, рассчитанная по распределению вида (21), где сумма всех  $S_{NG}$  равна:

$$\sum_{L_g=1}^{12} S_{NG}(L_g) = 6,0589, \quad (24)$$

причем отличие этой величины от 5,82, полученной по формуле (22), по-видимому, обусловлено разбросом значений, измеряемых по блокам;

$S_{NGV}$  – вероятность присутствия лент заданной длины, полученная по распределению (21):

$$S_{NVG} = \frac{S_{NG}}{\sum_{L_g=1}^{12} S_{NG}(L_g)}. \quad (25)$$

Поскольку значения, получаемые из непосредственного подсчета клеток по блокам, обладают значительным разбросом (как это можно видеть из точек на рис.7), по-видимому, более достоверными можно считать значения, полученные из распределения (21), то есть  $S_{NG}$  и  $S_{NGV}$ .

Из последнего столбца таблицы №3, как и из рис.7, можно видеть, что наибольшей вероятностью появления обладают ленты длиной от 2 до 5 нм. Суммарная вероятность [63, стр.41, форм.(3.2.2)] появления таких лент равна:

$$\begin{aligned} V_{L2-5} &= S_{2VG} + S_{3VG} + S_{4VG} + S_{5VG} = \\ &= 0,1433 + 0,1649 + 0,1493 + 0,1233 = 0,5808, \end{aligned} \quad (26)$$

то есть около 60%.

### 19. Среднестатистический блок

В предыдущих разделах 16-18 получены среднестатистические параметры одного блока, состоящего из  $N_P = 100$  клеток:

количество свободных клеток:  $N_F = 27,38 \pm 11,09$ ;

количество клеток с лентами:  $N_R = 72,62 \pm 31,73$ ;

количество лент в блоке:  $N_{BR} = 18,19 \pm 3,13$ ;

длина одной ленты:  $L_{AR} = (4,46 \pm 0,74)$  нм.

При этом наиболее вероятная длина одной ленты равна 3 нм, вероятность появления лент такой длины в пределах всего поля (рис.5б) равна 0,1649, а вероятность появления лент в интервале длин от 2 до 5 нм составляет 0,5805, то есть около 60%.

Очередная задача состоит в том, чтобы построить из клеток на поле одного блока структуру, более или менее соответствующую приведенным выше статистическим параметрам.

Для простоты предположим, что все ленты выстроены вдоль одного направления, то есть следующие друг за другом клетки, содержащие ленты, будут выстроены в прямые цепочки вдоль этого направления. Положим также, что одна клетка в пределах ленты соответствует одной графеновой пачке.

Дополнительно будем полагать, что расположенные между заполненными клетками цепочки из свободных клеток (если таковые образуются) также выстроены вдоль того же направления.

Возможные структуры блоков, удовлетворяющие всем приведенным условиям, показаны на рис.8. На этом рисунке заштрихованные клетки соответствуют графовым пачкам, выстроенным в ленты в наиболее выгодном положении (раздел 5). Эти клетки образуют сильноконтрастную структуру (раздел 2). Свободные клетки соответствуют произвольному расположению пачек, то есть образуют слабоконтрастную структуру (раздел 2)

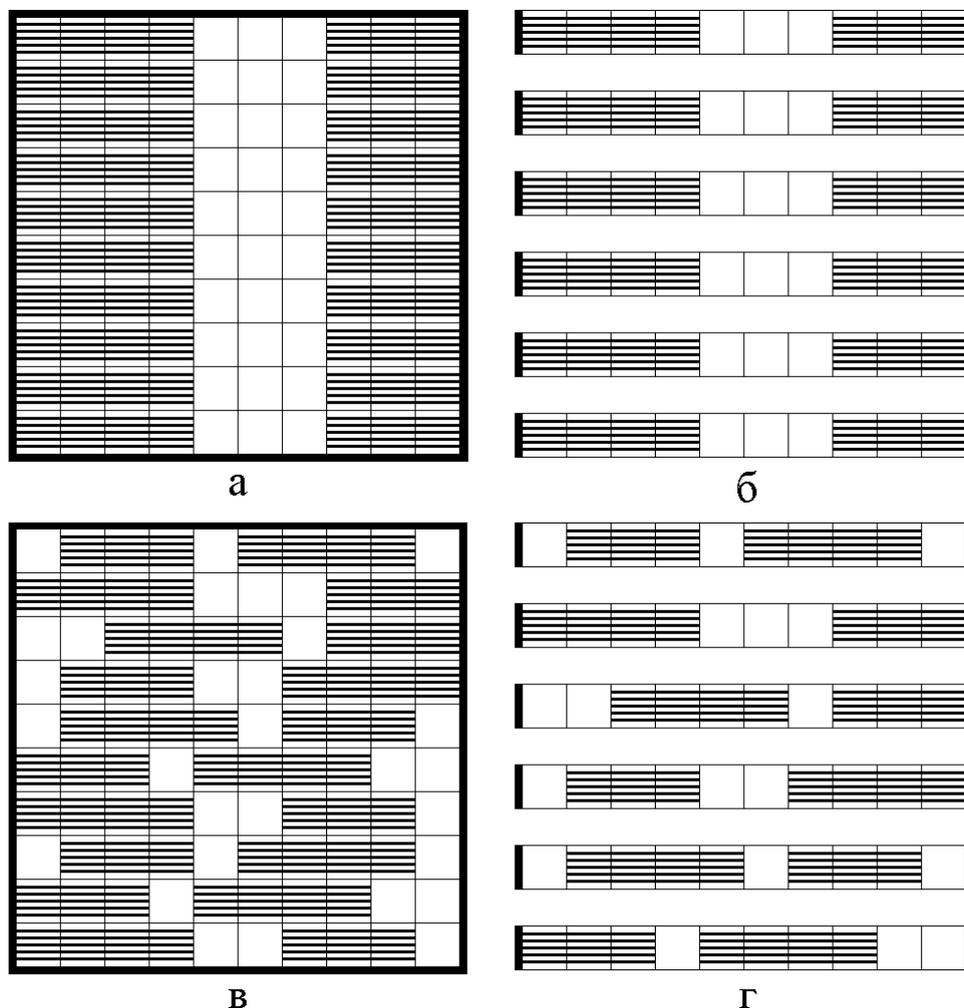


Рис.8. Возможные варианты среднестатистического блока (а, в) и выделение трубок тока.(б, г). Клетки со штрихами соответствуют графовым пачкам.

На рис.8а показана регулярно упорядоченная структура, то есть такая, в которой все ленты по горизонтальной оси начинаются и заканчиваются на

уровне одних и тех же вертикальных рядов клеток. На рис.8в показана структура с произвольными точками начала лент.

Обе структуры обладают одними и теми же характерными параметрами. Так, в обоих случаях количество заполненных клеток равно 70, свободных – 30. Эти величины находятся в пределах допустимого отклонения и соответствуют значениям  $N_R$  и  $N_F$  с точностью не хуже 10%. Полное количество лент – 20. Это число также соответствует среднему статистическому значению  $N_{BR}$  с точностью около 10% и также находится в пределах допустимого отклонения. Из всех лент одна половина (10 лент) содержит 4 клетки, а другая половина (тоже 10 лент) содержит 3 клетки, так что средняя длина ленты получается равной 3,5 клеток или 3,5 нм, так как в принятом масштабе одна клетка соответствует одному нанометру. Это значение отклоняется от статистического  $L_{AR}$  не более чем на 20% и находится вблизи края, определяемого допустимым отклонением со знаком минус. Что касается вероятности длины ленты, то здесь все ленты принимают только два значения – 3 и 4 нм и количества лент с такими значениями между собой равны. Таким образом, вероятность присутствия ленты той или другой длины составляет 50%, а обеих вместе – 100 %, что значительно перекрывает допустимый диапазон.

Расчет электрических параметров такого блока достаточно удобно можно выполнить на основе модели трубок тока. Так, полагая трубки параллельными ориентации лент (то есть вдоль горизонтали по рисунку), можно выделить трубки, полагая, что поперечный размер каждой равен поперечному размеру одной ленты. То есть этот размер будет равен размеру одной клетки. Выделение таких трубок из полной структуры блока показано на рис.8б и рис.8г. Для простоты, чтобы излишне не загромождать рисунок, показано выделение только первых шести верхних трубок.

Можно видеть, что в любом случае каждая трубка содержит семь клеток, соответствующих графеновым пачкам выгодной ориентации и три клетки, соответствующие пачкам невыгодной ориентации. При этом количество

промежутков на стыках пачек, имеющих повышенное сопротивление (раздел 11), во всех случаях равно пяти.

## 20. Сопротивление среднестатистического блока

Рассмотрим теперь сопротивление среднестатистического блока, для чего воспользуемся методологией расчета, приведенной в разделах 6-10. Параметры, принятые в качестве примера в разделе 10, восходят к работе [60], опиравшейся на образцы, концентрация углерода в которых составляла от 3% до 97%, а характерные размеры пачек были порядка 5-10 нм. В рамках настоящей работы в распоряжении авторов были образцы с концентрацией углерода 97% (месторождения – Нигозеро, Максово), размеры пачек в которых были несколько меньше. Так, из рис.1в и рис.1г можно видеть, что период чередования темных и светлых полос составлял около 0,4 нм, так что толщина слоя графена была около 0,2 нм и промежутка между слоями также около 0,2 нм. Размеры пачек, определяемые как расстояния, в пределах которых темные и светлые полосы оставались регулярными без заметных искривлений и расщеплений, составляла около 1 нм. Поэтому для расчета следует взять несколько отличные от принятых в разделе 10 значения геометрических параметров.

Так, для случая выгодной ориентации пачек положим:

$$G_x = 1 \text{ нм}; G_y = 1 \text{ нм}; G_z = 0,2 \text{ нм}; B_x = 1 \text{ нм}; B_y = 1 \text{ нм}; B_z = 0,2 \text{ нм};$$

$$P_z = 1 \text{ нм}; \rho_{Gx} = 10^{-7} \text{ Ом м}; \rho_{Bx} = 10^{-4} \text{ Ом м}; \rho_{Dx} = 10^{-4} \text{ Ом м}.$$

При этих значениях параметров, в соответствии с (1)-(4), получаем сопротивление одной пачки:  $R_{Px} = 1,7 \cdot 10^2 \text{ Ом}$ .

Полагая, что пачки в трубке прилегают друг к другу непосредственно без зазора, то есть  $D_x = 0 \text{ нм}$ , для трубки, состоящей из 7 последовательно соединенных пачек, то есть при  $T_x = 7 \text{ нм}$ , по формулам (5)-(8) получаем сопротивление  $R_{Tx} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ Ом}$ .

Для случая невыгодной ориентации пачек положим:

$$G_x = 0,2 \text{ нм}; G_y = 1 \text{ нм}; G_z = 1 \text{ нм}; B_x = 0,2 \text{ нм}; B_y = 1 \text{ нм}; B_z = 1 \text{ нм};$$

$$P_x = 1 \text{ нм}; \rho_{Gx} = 10^{-4} \text{ Ом м}; \rho_{Bx} = 10^{-4} \text{ Ом м}; \rho_{Dx} = 10^{-4} \text{ Ом м}.$$

При этих значениях параметров, в соответствии с (9)-(12), получаем сопротивление одной пачки:  $R_{Px} = 10^5 \text{ Ом}$ .

Полагая, что пачки в трубке прилегают друг к другу непосредственно без зазора, то есть  $D_x = 0 \text{ нм}$ , для трубки, состоящей из 3 последовательно соединенных пачек, то есть при  $T_x = 3 \text{ нм}$ , по формулам (13)-(16) получаем сопротивление  $R_{Tx} = 3,0 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ .

Поскольку трубки с выгодной и невыгодной ориентацией соединены последовательно, то полное сопротивление трубки, состоящей из 10 пачек, то есть имеющей длину 10 нм, равно сумме сопротивлений той и другой частичных трубок. При этом сопротивление выгодной трубки равно  $1,2 \cdot 10^3 \text{ Ом}$ , а невыгодной –  $3,0 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ , то есть, как и в примере, приведенном в разделе 10, сопротивление трубки в целом определяют пачки с невыгодной ориентацией. Полное сопротивление такой составной трубки в целом можно считать равным  $3,0 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ . Длина такой единичной трубки равна 10 нм, а поперечные размеры – 1x1 нм.

Положим далее, что вся структура состоит из плотно уложенных единичных трубок, продолжающих одна другую без промежутков, то есть сопротивления между следующими друг за другом единичными трубками будем считать равными нулю.

Для нахождения удельного сопротивления углерода рассмотрим один кубический метр (как единицу системы СИ) таких плотно уложенных трубок. Будем считать, что к такому кубу с двух противоположных сторон приложены контакты размером 1x1 м, между которыми расстояние будет также равно 1 м. Полное сопротивление между контактами такой структуры как раз и даст удельное сопротивление углерода (в системе СИ)

На длине одного метра уложится  $10^8$  единичных трубок, а на поперечном сечении  $10^9 \times 10^9$  единичных трубок.

Учитывая далее, что соединение трубок по поперечному сечению является параллельным, а по продольному размеру будут лежать соединенные последовательно  $10^8$  единичных трубок, получаем полное сопротивление структуры между контактами в виде:

$$R_S = \frac{3 \cdot 10^5 \times 10^8}{10^9 \cdot 10^9} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}, \quad (27)$$

то есть удельное сопротивление равно  $\rho_S = 3 \cdot 10^{-5}$  Ом м.

Удельную проводимость получаем как обратную величину от удельного сопротивления:  $\sigma_S = 3,3 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  то есть 33000  $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ .

## 21. Усовершенствование модели

В реальных шунгитах удельная проводимость углерода составляет от 1500  $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  (Нигозеро) до 9000  $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  (Максово, Шуньга). Таким образом, полученная величина превышает реальную более чем в три раза. Рассмотрим возможные усовершенствования проделанного расчета, могущие приблизить расчетные данные к экспериментальным.

При выводе формул для трубок с выгодной ориентацией пачек предполагалось, что пачки в трубке следуют без зазора, так что  $D_x = 0$ . Однако в разделах 10 и 20 было установлено, что в формировании сопротивления трубок с выгодной ориентацией промежутки между пачками играют намного более значительную роль, чем сами пачки. С другой стороны, из реальных картин, представленных на рис.1 и рис.5, видно, что пачки, если и переходят друг в друга, то стыковка между ними является далеко не точной и даже может испытывать изломы и расщепления.

Таким образом, в рассматриваемой модели вполне резонно предположить, что зазор между пачками  $D_x$  не только отличен от нуля, но и составляет заметную величину. Учет ширины такого зазора приводит к

увеличению сопротивления единичной трубки, что и дает увеличение удельного сопротивления или уменьшение удельной проводимости.

Так, полагая  $D_x = 0,2$  нм и проделывая те же выкладки, что и выше, получаем удельную проводимость равной  $24\,000\text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , а полагая  $D_x = 0,4$  нм – равной  $19\,000\text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Таким образом, расчетные величины значительно приближаются к реальным.

Вспомним теперь, что вся рассмотренная картина построена на плоскости, причем трубки выстроены только вдоль одного направления (вдоль оси  $Ox$ ). При этом заполнение одного кубического метра, посредством чего получалась удельная проводимость, происходило такими же одинаковыми трубками, содержащими семь плотно состыкованных по одной прямой пачек выгодной ориентации и еще три невыгодной. То есть выгодные пачки занимали  $0,7$  всего объема, а невыгодные –  $0,3$  того же объема. То есть структура являлась сильно анизотропной. Однако реальный шунгит является в значительной степени изотропным, То есть плотность распределения участков сильноконтрастной структуры, наблюдаемая на поверхности образца, является такой же во всем его объеме. Поэтому, полагая, что основная проводимость осуществляется пачками с выгодной ориентацией (то есть ток течет в первую очередь вдоль слоев графена в этих пачках), получаем, что выгодные пачки занимают  $0,7 \times 0,7 \times 0,7 = 0,34$  всего объема. То есть и проводимость уменьшается во столько же раз. При этом без учета зазоров между пачками получаем  $\sigma_S = 33\,000 \times 0,34 = 11\,220\text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , при зазоре  $D_x = 0,2$  нм получаем  $\sigma_S = 24\,000 \times 0,34 = 8\,160\text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , а при зазоре  $D_x = 0,4$  нм получаем  $\sigma_S = 19\,000 \times 0,34 = 6\,460\text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , что вполне соответствует интервалу реальных значений.

Таким образом, можно полагать, что предложенная в настоящей работе ленточная модель блочной дискретизации в сочетании с моделью трубок тока, при учете поправок на зазор между пачками и объемное распределение трубок,

позволяет рассчитать удельную проводимость углерода с точностью, соответствующей реально наблюдаемым величинам.

## **22. Возможные пути дальнейшего развития работы**

Предложенная в настоящей работе модель структуры шунгита и способ расчета его проводимости выполнены в рамках довольно грубых приближений. Отметим некоторые моменты, в направлении которых модель требует совершенства.

Во-первых, разбиение поля на блоки (рис.5) проводилось, исходя из глазомерной оценки степени повторяемости структуры и длины лент. Можно полагать, что сгущение сетки позволило бы получить более точные результаты. Здесь представляет интерес выявить характерные критерии, следуя которым разбиение поля на блоки можно было бы осуществить наиболее оптимальным образом. То есть следует исследовать зависимость получаемых параметров структуры от размера блоков, после чего по насыщению или хотя бы хорошему сглаживанию такой зависимости на горизонтальном участке оценить требуемые размеры блоков.

Рассмотрим возможное развитие метода блочной дискретизации в рамках пошагового алгоритма, приведенного в разделе 12. Может оказаться, что после одного этапа разбиения расчет отдельного участка на шаге №4 будет слишком сложным. Тогда надо проводить дискретизацию в два этапа, то есть на первом этапе выбрать размер участка, исходя из его повторяемости (шаг №2), хотя его и трудно будет рассчитать, после чего этот участок разбить на более мелкие, которые рассчитать уже будет достаточно просто. При этом усреднение надо проводить на каждом этапе. Возможно, при этом число усреднений будет расти в геометрической прогрессии, что затруднит вычисления, то есть нужен компромисс между желаемой точностью и трудоемкостью общего вычисления. После первого разбиения, если частей разбиения будет не слишком много, можно найти параметры каждой части путем повторного разбиения, после чего представить поле в виде участков, параметры которых будут различаться (так как получены независимо при втором разбиении). Такое поле с

различающимися по площади параметрами следует снова подвергнуть разбиению уже более крупными клетками, каждая из которых будет содержать несколько участков, полученных путем первого разбиения. Тут нужен какой-то алгоритм многократного разбиения, возможно, общая формула в виде бесконечного ряда с последовательным дроблением.

Далее следует учесть, что измерения количества свободных и заполненных клеток, а также длины лент (рис.6) также выполнялось с точностью до размеров одной клетки. То есть и здесь следует исследовать различные размеры клеток и найти критерии оптимального выбора. Поскольку многие ленты представляют собой сильно изогнутые кривые, для измерения их длины, кроме приближения ломаными линиями, можно использовать топографический курвиметр [64] или метод клеточного лонгиметра [65, стр.61-64].

В рамках настоящей работы учитывалась длина лент (раздел 17) без какого-либо учета их ориентации. Далее полагалось, что все ленты в среднестатистическом блоке выстроены параллельно в одном направлении. Однако в реальных блоках четко наблюдается различная ориентация, как отдельных лент, так и собранных из них пучков. Можно полагать, что сопротивление блока при этом будет отличаться от того случая, когда все содержащиеся в нем ленты выстроены вдоль одного направления. То есть имеет смысл рассмотрение зависимости сопротивления блока от ориентации лент внутри него. Здесь также следует провести статистическую обработку, хотя в качестве первой модели можно рассмотреть зависимость сопротивления блока от поворота внутри него пучка из прямых лент.

Важным моментом является тот факт, что сопротивление ленты определяется в первую очередь не слоями графена, а участками стыковки графеновых пачек. По-видимому, величина сопротивления таких мест стыковки увеличивается по мере увеличения степени излома или просто искривления ленты. Для расчета сопротивления таких участков может оказаться продуктивным учет геометрической кривизны лент, пропорциональной второй

производной соответствующей кривой [66, стр.553-556]. Можно ставить также вопрос об изучении локальной проводимости на микроуровне в масштабе единичной ленты.

В заключение следует отметить, что проведенное рассмотрение выполнено на основе карты, получаемой методом электронной микроскопии на поле, размеры которого составляют 40x40 нм. Типичные технические параметры электронных микроскопов позволяют увеличить поле обзора до размеров 100x100 нм. Однако измерения удельной проводимости, как правило, проводятся интегральными методами – по двум или четырем контактам, размеры которых исчисляются миллиметрами [53-56, 30, стр.48-50]. При этом степень однородности структуры реального шунгита, учитывая его природный характер, нельзя считать достаточно высокой. То есть, для получения методом электронной микроскопии более объективных результатов, следует измерения проводить не в одной точке, а в нескольких, по возможности достаточно далеко удаленных друг от друга по всей площади, охватываемой контактами, после чего полученные данные должны быть усреднены и только после этого их можно сравнивать с результатами интегральных измерений проводимости.

Альтернативным вариантом можно считать локальное измерение проводимости на участке, размеры которого измеряются микро и нанометрами. Можно полагать, что такое измерение можно осуществить методом вольт-амперных характеристик, снимаемых с помощью электросилового микроскопа по методу растекания [30, стр.83-87]. В этом случае измерения электросиловым и электронным микроскопами можно провести на одном и том же участке одинаковой площади, так что сравнение результатов будет достаточно обоснованным. Может оказаться, что локальная проводимость будет меняться от точки к точке образца, так что сочетание этих методов позволит составить карту распределения проводимости, подобную изображению рельефа местности на географических картах, изучение топографических особенностей которой может дать дополнительные сведения для анализа происхождения и исторического формирования природного шунгита.

### **23. Возможные задачи для применения метода**

Можно полагать, что примененный в настоящей работе метод блочной дискретизации является достаточно универсальным, так что может оказаться полезным при рассмотрении других задач, требующих анализа структуры, характер которой приближается к хаотическому. Перечислим вкратце некоторые из таких задач, возникающих при исследовании шунгита.

Расчет концентрации и проводимости для карт, получаемых методом электросиловой микроскопии.

Расчет проводимости шунгитового углерода при беспорядочном расположении графеновых пачек, наблюдаемых методом электронной микроскопии.

Расчет параметров профилей распределения элементов, получаемых методом рентгеноспектрального анализа.

Можно полагать, что этими задачами возможные области применения метода далеко не исчерпываются, так что авторы осмеливаются выразить надежду, что его реализация ожидает будущих исследователей.

### **Заключение**

В настоящей работе предложен и реализован на практике метод блочной дискретизации, предназначенный для расчета удельной электрической проводимости графеносодержащего шунгита.

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. Приведены основные факторы, определяющие экранирующую способность шунгита, такие как удельное содержание углерода, пространственная конфигурация и размер углеродных областей, а также их удельная проводимость. Отмечено, что в основе формирования проводимости собственно углерода лежит структура и расположение графеновых пачек, исследование которых доступно только методу электронной микроскопии. Выявлена трудность определения

проводимости по этим данным вследствие высокой хаотичности расположения пачек.

Кратко охарактеризована ориентированная на определение проводимости модель трубок тока, согласно которой в образце шунгита ток течет вдоль прямолинейных параллельно упакованных трубок, состоящих из различным образом ориентированных графеновых пачек. Отмечен недостаток модели трубок, состоящий в предположении о геометрически правильном расположении и ориентации графеновых пачек в пределах каждой отдельной трубки, а также о регулярном характере расположения трубок по объему образца.

В качестве примера приведен ленточный характер упаковки графеновых пачек, выстраивающихся в виде изогнутых причудливым образом широких лент, так что траектории протекания тока, придерживаясь этих лент, становятся сильно криволинейными.

Наблюдение лент производится методом электронной микроскопии, путем снятия растровых карт на тщательно отполированном плоском срезе образца шунгита. Отмечено, что ориентация лент и образованных ими пучков может быть произвольной, однако суммарная площадь, занимаемая лентами, составляет не более половины площади разреза образца в целом. При этом в пределах свободной от лент площади образца ориентация графеновых пачек остается неупорядоченной.

Как следствие такого характера карт, предложено различать два вида наблюдаемой структуры – сильноконтрастную, образованную упорядоченными лентами и слабоконтрастную, образованную хаотически ориентированными графеновыми пачками. В случае сильноконтрастной структуры графеновые пачки состыкованы друг с другом с минимальными промежутками, так что для электрического тока вдоль плоскости ленты образуется продольный канал с высокой проводимостью, определяемой проводимостью слоя графена вдоль его плоскости. В случае слабоконтрастной структуры графеновые пачки ориентированы в произвольных направлениях, так что электрический ток при

протекании вдоль такой структуры испытывает сопротивление, значительно большее, чем в сильноконтрастной структуре.

На основе модели трубок тока выполнена оценка сопротивления для обоих видов структуры. В качестве крайних случаев рассмотрены две ориентации пачек внутри трубки – выгодная, в которой слои графена ориентированы вдоль оси трубки и невыгодная, когда слои графена ориентированы поперек оси трубки. При этом учтено, что сопротивление слоя графена поперек плоскости превышает сопротивление того же слоя вдоль плоскости на три порядка и более. Установлено, что основное сопротивление трубки формируется не только за счет слоев графена, а главным образом за счет промежутков на стыках соседствующих графеновых пачек. Показано, что в результате таких условий стыковки сопротивление трубок с выгодной ориентацией ухудшается, однако все же остается на порядок меньшим, чем сопротивление трубок с невыгодной ориентацией.

При рассмотрении карты, полученной методом электронной микроскопии, установлено, что сильноконтрастная и слабоконтрастная структуры распределяются по площади поля довольно крупными более или менее однородными пятнами неправильной формы. Предложен метод составления контурной карты, состоящий в построении границ между двумя видами структуры, с последующим нанесением контурных линий, соответствующих отдельным лентам в пределах этих границ. При этом области, заполненные лентами, получают представленными в виде изогнутых линий, а области, занятые неупорядоченными пачками, остаются свободными.

Из рассмотрения карт плоскостного среза структуры установлено, что расположение пачек, их ориентация и условия группирования, в основном, имеют одинаковый характер в различных местах карты. Выдвинуто предположение, что интегральные свойства структуры в целом, при уменьшении ее размеров до определенных пределов, в общем, сохраняются. То есть, вырезанный из общей структуры достаточно малый участок имеет такую же удельную проводимость, как и вся структура в целом. Отмечено, что такое

предположение может иметь место только до определенного предела уменьшения размеров участка, то есть участок должен содержать достаточное количество пачек и промежутков между ними, чтобы его параметры отражали параметры структуры в целом. В то же время, участок должен быть настолько малым, чтобы его параметры можно было рассчитать простыми средствами.

Для анализа структуры в целом предложен метод блочной дискретизации, состоящий в том, что весь массив разбивается на участки, достаточно похожие друг на друга, после чего анализируется несколько участков, из которых получается среднее. Полагается, что параметры такого усредненного участка можно рассчитать простыми средствами. После этого полученные значения параметров тиражируются требуемое число раз, в результате чего получаются параметры структуры в целом.

Предложен подробный пошаговый алгоритм применения метода блочной дискретизации для получения удельной проводимости структуры в целом на основе анализа контурной карты среза образца. В качестве процедуры дискретизации предлагается разбиение полной карты на квадратные участки, названные «блоками», после чего из различных мест полного поля выбирается несколько блоков, параметры которых подвергаются усреднению. Далее составляется сетка, подобная сетке, наложенной ранее на общее поле, однако теперь ячейки сетки заполняются одинаковыми среднестатистическими блоками, после чего рассчитываются параметры всего поля, состоящего из одинаковых блоков, что и принимается как искомые параметры начальной задачи.

Применение метода блочной дискретизации рассмотрено на примере реального образца шунгита из месторождения Нигозеро, структура которого содержит ленты, перемежающиеся неупорядоченными пачками. Построена контурная карта участка образца размером 40x40 нм, на которую далее наложена сетка с квадратными ячейками размером 10x10 нм, разбивающая участок на 16 блоков. Установлено, что в каждом блоке присутствуют оба вида структуры – как сильноконтрастная, так и слабоконтрастная. Выполнена

клеточная дискретизация блоков, то есть на каждый блок наложена сетка с ячейками  $1 \times 1$  нм, с помощью которой определены площади частей блока, соответствующие лентам и нерегулярным пачкам. Соотношение площадей таких частей усреднено по всем блокам. С помощью той же сетки измерена длина лент в блоках, а также подсчитано их количество, после чего результаты измерений также усреднены по всем блокам.

На основании усредненных значений параметров блоков построена геометрическая структура такого среднестатистического блока. Установлено, что при принятом масштабе разбиения исходной карты, среднестатистический блок получается настолько простым, что параметры его структуры могут быть рассчитаны на основе метода трубок тока. При этом блок может быть представлен в виде плотно упакованной на плоскости структуры, состоящей из одинаковых единичных трубок тока, где каждая содержит две последовательно соединенные части, первая из которых соответствует выгодной ориентации графеновых пачек, а вторая – невыгодной ориентации таких же пачек.

С использованием полученных методом электронной микроскопии геометрических и электрических параметров слоев графена, состоящих из них пачек и промежутков между ними, рассчитано сопротивление единичной трубки тока, а также среднестатистического блока, состоящего из таких трубок. В предположении однородности структуры шунгита в трех измерениях на основе полученного сопротивления единичной трубки и состоящего из таких трубок блока, рассчитана удельная проводимость углеродной составляющей шунгита в целом. Установлено, что полученное значение удельной проводимости превышает удельную проводимость реальных шунгитов с содержанием углерода 97% примерно в три-четыре раза. Предложено совершенствование модели путем введения поправок на зазор между пачками и объемное распределение трубок с учетом изотропного характера структуры, что позволило полностью согласовать полученные данные со значениями проводимости, свойственными реальным шунгитам.

Кратко перечислены возможные пути дальнейшего развития работы:

выявление характерного критерия шага дискретизации, то есть оптимизация размера блока;

многократное применение алгоритма дискретизации с целью максимального упрощения расчета параметров одного блока;

сгущение клеточной дискретизации с целью, более точного измерения параметров ленты и блока в целом.

учет ориентации лент внутри блока;

учет криволинейного характера большинства лент;

согласование пространственных масштабов измерения интегральной и локальной проводимости.

Отмечена универсальность метода блочной дискретизации и кратко перечислены некоторые возможные задачи для применения метода при исследовании шунгита:

расчет концентрации и проводимости для карт, получаемых методом электросиловой микроскопии;

расчет проводимости шунгитового углерода при беспорядочном расположении графеновых пачек;

расчет параметров профилей распределения элементов, получаемых методом рентгеноспектрального анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана грантом РФФИ: 20-55-53019 ГФЕН\_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. *РЭ*. 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. *ЖТФ*. 1989. Т.59. №6. С.88-94.
5. Виноградов А.П. *Электродинамика композитных материалов*. Москва, УРСС. 2001.
6. Вендик И.Б., Вендик О.Г. Метаматериалы и их применение в технике сверхвысоких частот. *ЖТФ*. 2013. Т.83. №1. С.3-28.
7. Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C., Nemat-Nasser S.C., Schultz S. Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity. *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol.84. No.18. P.4184-4187.
8. Pendry J.B. Negative refraction makes a perfect lens. *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol.85. No.18. P.3966-3969.
9. Халиуллин Д.Я. *Электродинамические свойства тонких бианизотропных слоев*. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург. 1998.
10. Oksanen M.I., Tretyakov S.A., Lindell I.V. Vector circuit theory for isotropic and chiral slabs. *J. of Electromagnetic Waves and Applications*. 1990. Vol.4. No.7. P.613-643.
11. Халиуллин Д.Я., Третьяков С.А. Обобщенные граничные условия импедансного типа для тонких плоских слоев различных сред (обзор). *РЭ*. 1998. Т.43. №1. С.16-29.
12. Oksanen M.I., Hanninen J., Tretyakov S.A. Vector circuit method for calculating reflection and transmission of electromagnetic waves in multilayered chiral structures. *IEEE Proceedings. H*. 1991. Vol.138. No.7. P.513-520.
13. Третьяков С.А. Электродинамика сложных сред: киральные, биизотропные и некоторые бианизотропные материалы (обзор). *РЭ*. 1994. Т.39. №10. С.1457-1470.

14. Дмитриев А.В. *Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов*. Челябинск: Изд.ЧГПУ. 2005.
15. Родионов В.В. *Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами*. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Курск. 2014.
16. 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.
17. Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита. *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки*. Новополюцк, ПГУ. 2012. №4. С.103-108.
18. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. *ПЖТФ*. 2009. Т.35. №9. С.44-48.
19. 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.
20. Борисов П.А. *Карельские шунгиты*. Петрозаводск, Карелия. 1956.
21. Филиппов М.М. *Шунгитоносные породы Онежской структуры*. Петрозаводск, Карельский НЦ РАН. 2002.
22. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюкжиев Е.Ф. (ред.). *Шунгиты – новое углеродистое сырье*. Петрозаводск: Карелия. 1984.
23. Филиппов М.М., Медведев П.П., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии. *Литология и полезные ископаемые*. 1998. №3. С.323-332.

24. Melezhik V.A., Filippov M.M., Romashkin A.E. A giant paleoproterozoic deposit of shungite in NW Russia. *Ore Geology Reviews*. 2004. Vol.24. P.135-154.
25. 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. Vol.5. No.4. P.04023-1 04023-3.
26. Кузьменко А.П., Родионов В.В., Харсеев В.А. Гиперфуллереновые углеродные нанобразования как порошковый наполнитель для поглощения СВЧ-излучения. *Нанотехника*. 2013. No.4. Выпуск 36. С.35-36.
27. 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. Vol.6. No.3. P.03037-1 03037-2.
28. Бойправ О.В., Айад Х.А.Э., Лыньков Л.М. Радиоэкранирующие свойства никельсодержащего активированного угля. *ПЖТФ*. 2019. Т.45. №12. С.52-54.
29. 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.
30. Голубев Е.А., Антоненц И.В., Щеглов В.И. *Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов*. Сыктывкар: Изд.СыктГУ. 2017.
31. Golubev Ye.A., Antonets I.V., Shcheglov V.I. Static and dynamic conductivity of nanostructured carbonaceous shungite geomaterials. *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 226. No.3. P.195-203.
32. Антоненц 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.
33. Антоненц И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование проводимости графеносодержащего шунгита волноводным методом. *Сборник трудов Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологи»*. Витебск: Беларусь. 2017. С.6-9.

34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. Ковалевский В.В. *Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород*. Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Петрозаводск. 2007.
38. 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.
39. 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.
40. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене. *УФН*. 2008. Т.178. №7. С.776-780.
41. Hill E.W., Geim A.K., Novoselov K., Schedin F., Blake P. Graphene spin valve devices. *IEEE Trans. Magn.* 2006. Vol.42. No.10. P.2694-2696.
42. 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. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may17/11/text.pdf>.

43. 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. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf>.
44. 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.
45. 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.
46. 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.
47. 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. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/apr19/1/text.pdf>.
48. 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.
49. 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.
50. Макеева Г.С., Голованов О.С., Ринкевич А.Б. Вероятностная модель и электродинамический анализ резонансного взаимодействия электромагнитных волн с 3D-магнитными нанокомпозитами. *РЭ*. 2014. Т.59. №2. С.152-158.
51. Голованов О.А., Макеева Г.С., Ринкевич А.Б. Взаимодействие электромагнитных волн с периодическими решетками микро- и нанолент графена в терагерцовом диапазоне. *ЖТФ*. 2016. Т.86. №2. С.119-126.
52. Макеева Г.С., Голованов О.А. *Математическое моделирование электронноуправляемых устройств терагерцового диапазона на основе графена и углеродных нанотрубок*. Пенза, Изд. ПГУ. 2018.
53. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Структурные и электрические свойства графеносодержащего шунгита на основе анализа карт проводимости. *Сборник трудов XXVI Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)»*. Москва, ИНФРА-М. 2018. С.293-302.
54. 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. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/5/text.pdf>.
55. 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. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/6/text.pdf>.
56. 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. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep18/1/text.pdf>.
57. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. (ред.). *Практическая растровая электронная микроскопия*. Москва, Наука. 1978.
58. Стоянов П.А. Электронный микроскоп. *Физическая энциклопедия. Т5*. Москва, Большая Российская энциклопедия. 1998. Стр.574-578.
59. 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.
60. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Представление удельной проводимости графеносодержащего шунгита на основе модели трубок тока. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2020. №3. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/mar20/7/text.pdf>.
61. Калашников С.Г. *Электричество*. Москва, Наука. 1964.
62. Сивухин Д.В. *Общий курс физики. Т.3. Электричество*. Москва, Наука. 1977.
63. Вентцель Е.С. *Теория вероятностей*. Москва, Наука. 1964.
64. Статья «Курвиметр». *БСЭ. Т.14*. Москва, Советская энциклопедия. 1973. Стр.24.
65. Штейнгауз Г. *Математический калейдоскоп*. Москва, Наука. 1981.
66. Ильин В.А., Позняк Э.Г. *Основы математического анализа. Часть I*. Москва, Наука. 1965.

**Для цитирования:**

Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение метода блочной дискретизации для анализа электрической проводимости графеносодержащего шунгита. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2021. №3. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.3.3>