

DOI <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.3.9>

УДК 537.874; 537.624

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩЕЙ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

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 16 марта 2021 г.

**Аннотация.** Работа посвящена определению электрической проводимости углеродной составляющей графеносодержащего шунгита на основе статистической обработки карт распределения углерода, полученных методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. Для исходной карты распределения углерода предложена методика построения контурной карты, с последующим преобразованием ее в бинарную карту, представляющую собой сетку из квадратных ячеек черного и белого цвета. Выполнен статистический анализ повторяемости структуры бинарной карты в рамках выделяемой области квадратной формы. Показано, что относительная концентрация клеток того и другого цвета в выделяемой области по мере увеличения ее размера стремится к постоянной величине, а по мере уменьшения испытывает разброс тем более сильный, чем величина области меньше. Выявлен минимальный размер области, для которого отклонение относительной концентрации клеток одного цвета от постоянного значения такой концентрации составляет не более 20%. Этот размер принят за плоскостную характеристику среднестатистического блока, относительные свойства которого повторяют относительные свойства структуры в целом.

Исходя из условия изотропности углеродной составляющей шунгита, сформирована пространственная модель симметричного по трем осям кубического среднестатистического блока, состоящего из кубических ячеек того и другого цвета. Установлено, что черные ячейки соответствуют хорошей проводимости, а белые – плохой. Относительно направления электрического тока, протекающего в плоскости карты, предложены два варианта ориентации составляющих структуру блока графеновых пачек. Так, черные, хорошо проводящие ячейки, отождествлены с графеновыми пачками, ориентированными таким образом, что ток течет вдоль слоев графена, а белые, плохо проводящие ячейки – также с графеновыми пачками, но ориентированными таким образом, что ток течет поперек слоев графена. Для анализа проводимости среднестатистического блока предложено использовать модель трубок тока. Из полной структуры блока выделены трубки тока двух типов, соответствующие различным вариантам чередования черных и белых ячеек. Структура полученных трубок отождествлена с набором из выгодно и невыгодно ориентированных графеновых пачек. На основе известных сопротивлений слоя графена, рассчитаны сопротивления пачек выгодной и невыгодной ориентации. С использованием полученных сопротивлений пачек определены сопротивления трубок обоих типов. Показано, что основную роль в формировании сопротивлений трубок играют не хорошо проводящие слои графена, а плохо проводящие промежутки между слоями графена и графеновыми пачками. С использованием полученных сопротивлений трубок определено сопротивление среднестатистического блока, в котором трубки обоих типов соединены параллельно. На основе сопротивления среднестатистического блока получено удельное сопротивление, а также обратно пропорциональная такому сопротивлению удельная проводимость углеродной составляющей шунгита. Показано, что определяющим параметром как сопротивления, так и проводимости является удельное сопротивление промежутка между слоями графена и графеновыми пачками. Выполнено сравнение полученной удельной проводимости с наблюдаемыми в

эксперименте удельными проводимостями шунгита из различных месторождений. Приведены некоторые практические замечания и отмечены недостатки, а также пути необходимого совершенствования предложенной модели.

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

**Abstract.** The electrical conductivity of carbon component of graphene-contained shungite is investigated. The basis of this investigation is the statistic processing of carbon distribution cards which are obtained by high-resolution scanning electron microscopy. For the original card of carbon distribution it is proposed the method of building of contour card with following conversion its into binary card which consist of net from cells having black and white colours. The statistic analysis of repeating of binary card structure in the frame of selected region having square form. It is shown that the relative concentration of cells both colour in selected region by the increasing of its dimensions undertakes the scattering which increases when dimension of region is decreased. It is found the minimal dimension of region in which the deflection of relative concentration of cells of unit colour from the constant value of this concentration is not more then 20%. This dimension is received as flat-characteristic of middle-statistic block which relative properties repeats the relative properties of structure as a whole. From the conditions of isotropy of carbon component of shungite the space model of symmetrical along three axis cubic middle-statistic block which consist of cubic cells both colours. It is established that black cells correspond to large conductivity and white cells correspond to small conductivity. In connection with the direction of electric current which flows along the flat of card it is proposed two kinds of graphene packets orientation. In this case the black cells having large conductivity are identified with graphene packets where the current flows along the graphene slides and the white cells having small conductivity are identified with graphene packets where the current flows across the graphene slides. For the analysis of conductivity of middle-statistic block the model of current tubes is proposed. From the whole structure of block the two kinds of tubes are selected. This kinds of tubes correspond to different cases of alternate with each other black and white cells. The

structure of these tubes is identified with the set of favourable and non-favourable oriented graphene packets. On the basis of known resistances of graphene slide it is calculated the resistances of packets having favourable and non-favourable orientations. Using this resistances of packets the resistances of tubes are calculated. It is shown that the main role in resistance of tubes formation plays the resistance of intervals between graphene slides and graphene packets. Using obtained resistances of tubes it is found the resistance of middle-statistic block which has the parallel connections of tubes. On the basis of middle-statistic block resistance it is found the specific resistance and the back proportional to this resistance the specific conductivity of carbon component of shungite. It is shown that the main parameter which determines the resistance and conductivity is the specific resistance of interval between graphene slides and graphene packets. It is execute the comparison of determined specific conductivity with the observed in experiments specific conductivities of shungite received from different natural deposits. The some practical remarks and some little defects are proposed. The possibilities of improvement of proposed model are discussed.

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

## **Введение**

Важнейшей задачей современной радиоэлектроники является создание покрытий большой площади, надежно экранирующих электромагнитное излучение [1-3]. Традиционное применение хорошо проводящих металлических экранов не всегда удобно, так как металл, как правило, не поглощает, а только отражает излучение, то есть эффект экранирования достигается, но отраженное излучение может мешать другой аппаратуре или отрицательно сказываться на здоровье обслуживающего персонала. Наборные материалы, содержащие хорошо проводящие токовые элементы, погруженные в непроводящую матрицу [4-8], как правило, имеют частотно-селективные свойства и требуют применения сложных дорогостоящих технологий, затрудняющих создание покрытий большой площади.

Сочетание экранирования с поглощением успешно реализуется при создании покрытий из материалов, обладающих умеренной проводимостью, достаточной для экранирования, но недостаточной для отражения. Важную роль здесь играют синтетические углеродосодержащие материалы, обладающие высоким поглощением вплоть до частот в десятки гигагерц [9-13].

Для создания недорогих покрытий большой площади удобен природный углеродосодержащий материал – шунгит, значительные месторождения которого имеются в приполярных областях Российской Федерации (Нигозеро, Максово, Шуньга и другие) [14-24].

Важнейшей задачей, определяющей экранирующую способность шунгита, является определение его электрической проводимости. Традиционным способом определения статической проводимости шунгита является четырехконтактный метод на постоянном токе [25, 24, стр.48-50]. Требуемый для эффективного измерения размер контактов позволяет определить проводимость на площадке не менее нескольких квадратных миллиметров.

Однако СВЧ свойства, в первую очередь отражение и поглощение электромагнитных волн, определяются не статической проводимостью, а динамической, зависящей от структуры материала на микроуровне [26-29, 24, стр.50-54]. В работах [30, 31, 24, стр.95-101] предложен механизм расчета, учитывающий дискретный характер проводящих областей в отражающей структуре.

Для расчета такой проводимости предложен механизм гранулярных токов, первоначально ориентированный на наногранулированные пленки «металл-диэлектрик» [30], а в работе [31] обобщенный на случай шунгита. Однако механизм гранулярных токов в первую очередь предназначен для интерпретации динамической проводимости при условии, что статическая проводимость материала известна.

Для определения статической проводимости шунгита на микроуровне в работах [32-34, 24, стр.45-47, стр.61, рис.3.4] предложен метод, основанный на

бинарном анализе карт распределения проводящей фазы, полученных методом электросиловой микроскопии [35-37]. Метод позволяет найти интегральную проводимость шунгита с любым доступным из известных месторождений содержанием углерода – от 3 до 97%. Однако для эффективного применения метода должна быть заранее известна проводимость локальных углеродосодержащих областей шунгита, размеры которых исчисляются микрометрами.

Метод высокоразрешающей растровой электронной микроскопии [24, стр.13-14, рис.1.1] позволяет получить подробную карту распределения углерода в таких областях. Установлено, что углерод, как таковой, составляет около 93-97% общего объема углеродной области, причем атомы углерода образуют слои графена, сложенные в пачки. В целом метод позволяет определить структуру распределения углерода на наноуровне, однако значение проводимости остается открытым. В то же время, даже в высокоуглеродистых шунгитах, содержащих 97% углерода, проводимость может меняться от  $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  (Нигозеро) до  $9000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  (Максово, Шуньга). При этом соотношение между характером структуры углерода и его проводимостью остается неясным.

Настоящая работа посвящена исследованию проводимости углерода на основе анализа карт его распределения, полученных методом электронной микроскопии. Предложен метод блочно-бинарной дискретизации, позволяющий определить проводимость углерода в целом путем выделения среднестатистического блока с последующим применением к нему метода трубок тока [38]. Выполнено сравнение полученных данных с экспериментом.

## **1. Образцы и методики измерений**

В настоящей работе исследовались образцы шунгита, полученные из месторождений Нигозеро, Максово, Шуньга, диапазон содержания углерода в которых менялся от 3% до 97%.

Чтобы исключить мешающее влияние кварца, для экспериментов были отобраны образцы с максимальным содержанием углерода – от 93% до 97%. Измерения показали, что в таких образцах удельная проводимость составляет

от  $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  до  $9000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ .

Содержание углерода измерялось кулонометрическим методом [24, стр.39], удельная проводимость на постоянном токе – четырехзондовым методом [24, стр.48-50]. Структура образцов на наноуровне исследовалась методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии [24, стр.11-15], что позволяло снять карту распределения углерода на плоскостном срезе образца шунгита в пределах участка размером до  $100 \times 100 \text{ нм}$  с пространственным разрешением порядка  $0,5 \text{ нм}$ .

## 2. Схема построения бинарной карты

Главная задача настоящей работы – оценить возможность определения удельной проводимости шунгита на основе анализа карты распределения углерода, полученной методом электронной микроскопии. Типичный пример такой карты (образец – Нигозеро, концентрация углерода – 97%, удельная проводимость –  $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ), снятой на площадке  $20 \times 20 \text{ нм}$ , показан на рис. 1а.

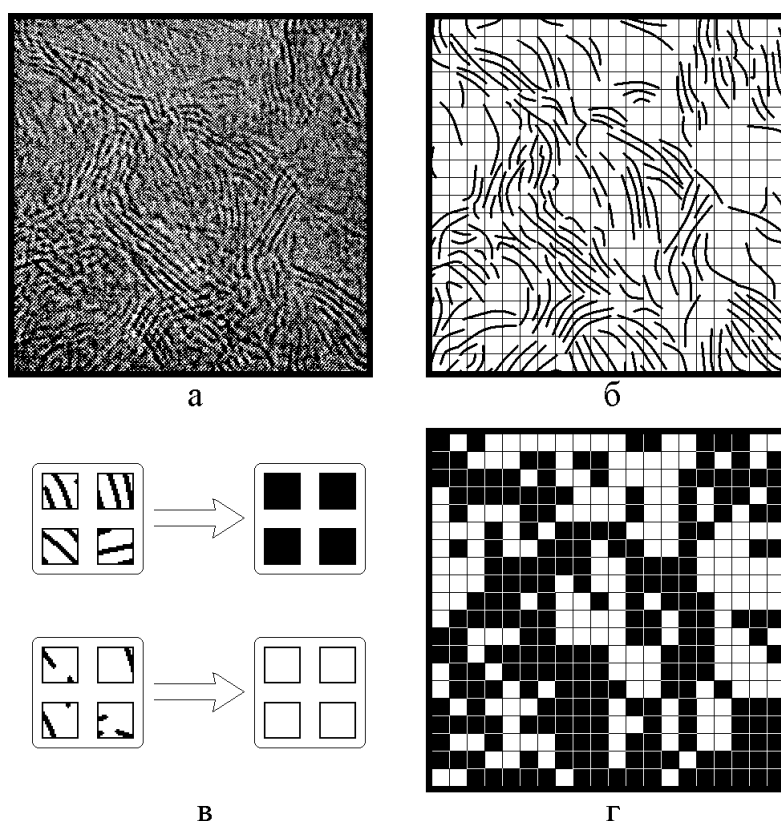


Рис.1. Схема получения бинарной карты. Полное поле –  $20 \times 20 \text{ нм}$ . Сетка имеет ячейки –  $1 \times 1 \text{ нм}$ . а – исходная карта, снятая методом электронной микроскопии; б – соответствующая контурная карта; в – схема бинарной обработки контурной карты; г – полученная бинарная карта.

На исходной карте (рис.1а) хорошо заметны перемежающиеся четко выраженные темные и светлые полосы, характер изображения которых обладает высокой контрастностью. Между полосами наблюдаются довольно крупные области почти однородного серого тона, контрастность изображения которых значительно ниже. В сильноконтрастных областях полосы довольно упорядочены, тогда как в слабоконтрастных областях характер структуры близок к хаотическому.

Согласно [24, стр.13, рис.1.1], темные полосы на карте – слои графена, наблюдаемые в торец или близко к тому. Видно, что слои образуют пачки, содержащие по толщине 5-10 слоев графена. Пачки, в свою очередь, следуя друг за другом, образуют ленты, имеющие извилистый и иногда разветвляющийся характер. Пространство между лентами заполнено неупорядоченными фрагментами слоев графена, из которых пачки не образуются.

Из рис.1а можно видеть, что анализ структуры такой первичной карты крайне сложен из-за недостаточной четкости изображения и хаотичности распределения темных и светлых участков.

На рис.1б показана контурная карта, полученная путем выделения черным цветом наиболее темных полос исходной карты с оставлением белыми участков, где темные полосы не выражены. То есть получена карта лент углерода, сформированных графеновыми пачками. На контурную карту наложена сетка с размером ячеек 1x1 нм, позволяющая осуществить бинарную дискретизацию карты с таким шагом.

На рис.1в показана схема формирования цвета одной бинарной ячейки. Если в пределах одной клетки сетки помещались черные полосы, суммарная длина которых превышала длину стороны ячейки (1 нм), то такая клетка заливалась черным цветом (схема в верхнем ряду на рис.1в). Если в пределах одной клетки сетки суммарная длина черных полос (если они вообще там имелись) была меньше длины стороны ячейки (1 нм), то такая клетка заливалась белым цветом (схема в нижнем ряду на рис.1в).



Полученная в результате бинарная карта показана на рис.1г. Можно видеть, что вся она состоит из четко очерченных черных и белых клеток, причем можно считать, что черные клетки соответствуют высокому содержанию углерода или графена, а белые – низкому его содержанию. Можно полагать, что полученная бинарная карта, благодаря своему двоичному характеру, вполне доступна анализу численными методами.

**Замечание.** Вообще говоря, для анализа приведенной здесь бинарной карты можно использовать метод цепей, предложенный в работах [35-37] для карт, полученных методом электросиловой микроскопии. Следует учитывать различие масштабов (там – микрометры, здесь нанометры), а также принять во внимание, что белые клетки на карте здесь соответствуют не полному диэлектрику (как кварц в [35-37]) а также проводнику – углероду, хаотическая структурированность которого, хотя и снижает его проводимость, но не обращает ее в нуль. Авторы полагают, что подобное рассмотрение с последующим сравнением результатов может составить предмет для отдельной работы.

### **3. Выделение размера характерного блока**

Бинарная карта, представленная на рис.1г, все еще имеет довольно много элементов, так что ее анализ остается сложным. В то же время, из рис.1а можно видеть, что области с сильной и слабой контрастностью расположены на полном поле в виде перемежающихся участков, размеры которых составляют не более нескольких нанометров. Можно полагать, что такие участки расположены по всей карте более или менее равномерно, так что можно ввести как бы среднюю плотность распределения областей того и другого вида, определяемую отношением количества участков на заданном фрагменте карты к площади этого фрагмента. Для достаточно корректного усреднения площадь фрагмента должна быть достаточно большой, однако с ее увеличением расчет свойств фрагмента усложняется в квадратичной пропорции. Для простоты счета желательно определить минимальный размер фрагмента, который еще сохраняет те же свойства, что и вся карта в целом. Будем называть далее такой

фрагмент «блоком» и рассмотрим выбор его оптимального размера на примере бинарной карты, представленной на рис. 1г.

В качестве основного элемента статистики можно выбрать белые или черные клетки. Можно полагать, что тот или иной выбор статистически эквивалентен, однако из рис 1г видно, что общее число черных клеток на всей карте несколько больше числа белых, поэтому для упрощения статистических расчетов выберем те клетки, число которых меньше, то есть белые.

Обозначим число белых клеток в блоке через  $S_B$ , а полное число клеток того и другого цвета через  $S_P$ . В качестве параметра, определяющего свойства блока, возьмем отношение количества белых клеток внутри блока к полному числу клеток блока в целом. Для простоты обращения назовем такой параметр плотностью белых клеток или просто плотностью и дадим ему обозначение  $S_W$ , так что:

$$S_W = \frac{S_B}{S_P}. \quad (1)$$

Если в качестве блока взять всю карту, представленную на рис.1г, то в этом случае  $S_B = 180$ ,  $S_P = 400$ ,  $S_W = 0,4500$ .

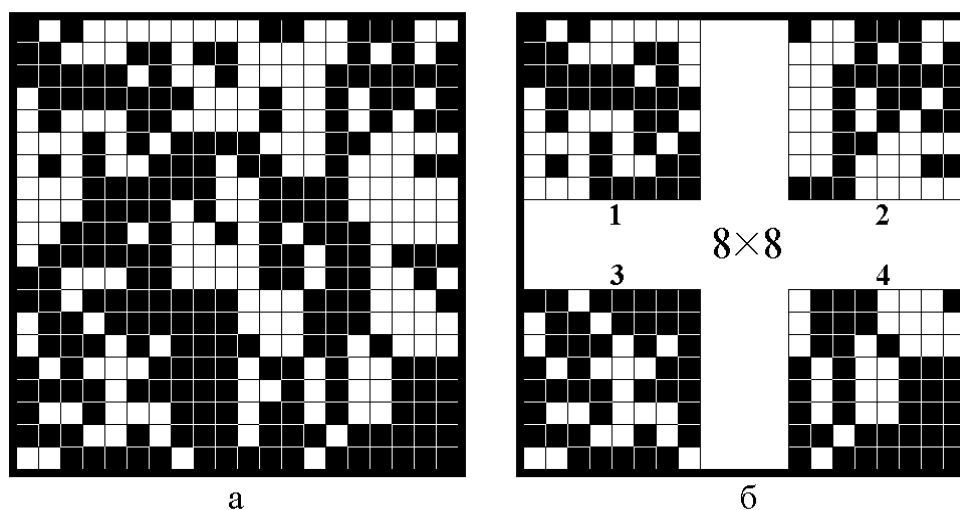


Рис.2. Схема выделения блоков размером 8x8 по углам карты.  
 а – исходная бинарная карта;  
 б – выделенные блоки, цифры 1-4 – номера блоков.

Рассмотрим серию из квадратных блоков различного размера. Будем выделять блоки таким образом, чтобы они прилегали к каждому из четырех углов полного поля бинарной карты, то есть блоков каждого размера будет получаться по четыре.

На рис.2 в качестве примера показано выделение четырех блоков размером 8x8 клеток по углам карты. Для всех таких блоков  $S_P = 64$ . Для первого блока  $S_{B1} = 30$ ,  $S_{W1} = 0,4688$ , для второго  $S_{B2} = 35$ ,  $S_{W2} = 0,5469$ , для третьего  $S_{B3} = 22$ ,  $S_{W3} = 0,3438$ , и для четвертого  $S_{B4} = 25$ ,  $S_{W4} = 0,3906$ .

Для получения усредненных характеристик введем параметры:

$S_{WM}$  – относительное количество белых клеток в блоке, усредненное по четырем блокам:

$$S_{WM} = S_{WC} \pm \Delta S_W, \quad (2)$$

где  $S_{WC}$  – средняя арифметическая величина количества белых клеток по четырем блокам:

$$S_{WC} = \frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 S_{Bn}, \quad (3)$$

$\Delta S_W$  – среднее квадратичное отклонение от  $S_{WC}$ :

$$\Delta S_W = \sqrt{\frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 (S_{Bn} - S_{WC})^2}. \quad (4)$$

В качестве характерного параметра введем также отношение квадратичного отклонения к среднему значению:

$$R(S_W) = \frac{\Delta S_W}{S_{WC}}. \quad (5)$$

При этом для примера, приведенного на рис.2б, получаем:

$$S_{WC} = 0,4375, \Delta S_W = 0,0773, S_{WM} = 0,4375 \pm 0,0773, R(S_W) = 0,1767.$$

Подобная обработка была выполнена по угловым блокам размерами от 20x20 до 1x1 клеток. По одной стороне каждого блока помещалось  $N_B$  клеток, так что общее число клеток в блоке равнялось квадрату этого числа:

$$S_P = (N_B)^2. \quad (6)$$

Обратимся к таблице №1, где значения  $N_B$  и  $S_B$  приведены в первых двух столбцах. В остальных столбцах приведены соответствующие величины  $S_{Bn}$ , где  $n$  – номер блока,  $S_W$  в относительных единицах и  $R(S_W)$  также в относительных единицах. Блок с  $N_B = 20$  соответствует полной карте, блоки с  $N_B = 15$  и 12 частично перекрываются в центральной части поля карты. Для всех остальных блоков перекрытие отсутствует.

**Таблица №1.** Статистические данные по распределению белых клеток в угловых блоках.

$N_B$	$S_P$	$S_{Bn} (n = 1, 2, 3, 4)$	$S_W$ , отн.ед.	$R(S_W)$
20	400	180, 180, 180, 180	$0,4500 \pm 0,0000$	0,0000
15	225	104, 113, 87, 94	$0,4422 \pm 0,0438$	0,0991
12	144	72, 79, 56, 61	$0,4653 \pm 0,0627$	0,1348
10	100	49, 56, 32, 43	$0,4500 \pm 0,0880$	0,1956
9	81	38, 43, 27, 33	$0,4352 \pm 0,0733$	0,1684
8	64	30, 35, 22, 25	$0,4375 \pm 0,0773$	0,1767
7	49	23, 24, 20, 19	$0,4388 \pm 0,0421$	0,0959
6	36	17, 14, 15, 11	$0,3611 \pm 0,0439$	0,1216
5	25	11, 8, 11, 6	$0,3600 \pm 0,0849$	0,2558
4	16	5, 5, 5, 2	$0,2656 \pm 0,0812$	0,3057
3	9	2, 3, 4, 0	$0,2500 \pm 0,1643$	0,6572
2	4	1, 3, 2, 0	$0,3750 \pm 0,2795$	0,7453
1	1	1, 0, 1, 0	$0,5000 \pm 0,5000$	1,0000

Из таблицы видно, что по мере уменьшения размера блока средняя плотность белых клеток  $S_W$  в интервале  $N_B$  от 20 до 7 меняется мало и составляет что-то около 0,44 с небольшим разбросом, тогда как при дальнейшем уменьшении  $N_B$  сначала до  $N_B = 5$  несколько уменьшается, после чего меняется скачкообразно, причем разброс все более увеличивается. Яркой характеристикой разброса является величина  $R(S_W)$ , приведенная в последнем столбце таблицы. Видно, что до  $N_B = 6$  относительная величина разброса не превышает 0,20, однако далее, особенно начиная с  $N_B = 4$ , резко увеличивается.

Представим теперь данные таблицы №1 в наглядном графическом виде. Обратимся к рис.3, где приведена зависимость плотности белых клеток в блоке  $S_W$  от длины стороны блока  $N_B$ . Точки с учетом квадратичного отклонения построены по четвертому столбцу таблицы.

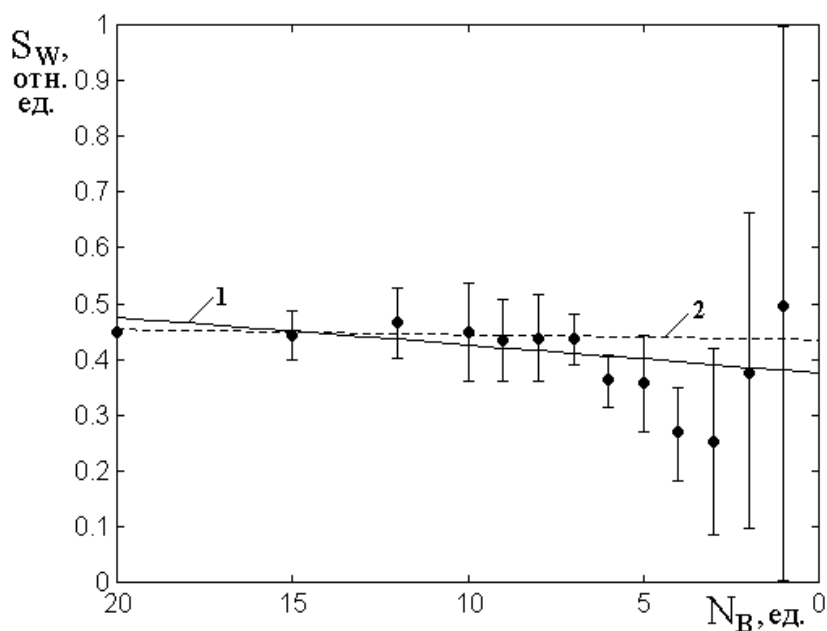


Рис.3. Зависимость плотности белых клеток в блоке  $S_W$  от длины стороны блока  $N_B$ . Точки построены по четвертому столбцу таблицы №1. Линия 1 построена по формуле (7), линия 2 построена по формуле (8).

Из рис.3 можно видеть, что до  $N_B = 5$  зависимость почти отсутствует, так что точки в пределах ошибки выстраиваются вдоль прямой линии, близкой к

горизонтали. Более точная аппроксимация была выполнена прямыми, построенными по методу наименьших квадратов (с использованием пакета Matlab, оператор polyfit). Прямая 1, использующая точки в интервале значений  $N_B$  от 20 до 0, была построена по формуле:

$$S_W = -0,0050 \cdot N_B + 0,3756. \quad (7)$$

Прямая 2, использующая точки в интервале значений  $N_B$  от 20 до 7, была построена по формуле:

$$S_W = -0,0009 \cdot N_B + 0,4351. \quad (8)$$

Можно видеть, что отклонение точек от прямой 1 в интервале ее аппроксимации (от 20 до 5 клеток) не превышает 20%, да и то имеет место только для двух последних точек (при  $N_B = 5$  и 6), а отклонение точек от прямой 2 в интервале ее аппроксимации (от 20 до 7 клеток) уменьшается до 5%.

Рассмотрим теперь, как меняется относительная величина квадратичного отклонения  $R(S_W)$  от длины стороны блока  $N_B$ , для чего обратимся к рис.4.

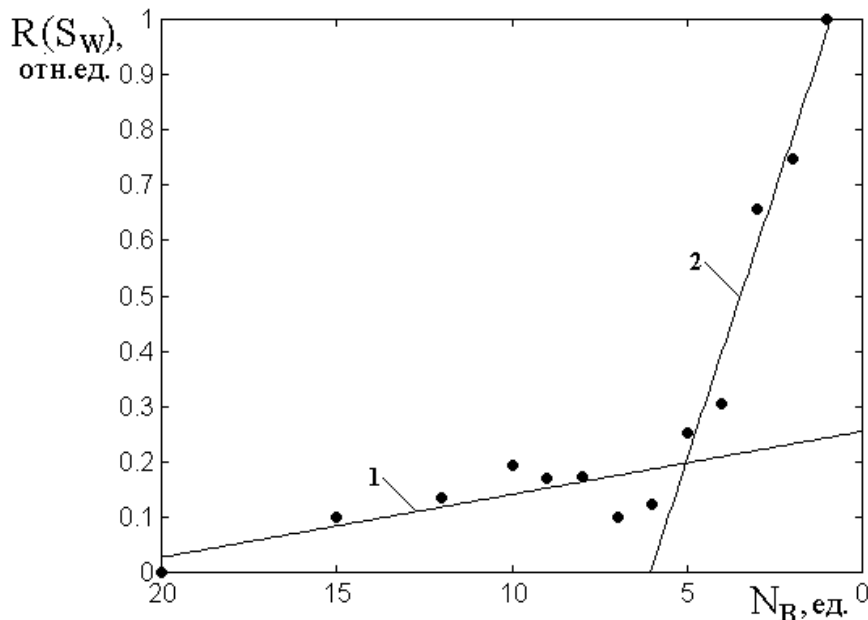


Рис.4. Зависимость относительной величины квадратичного отклонения  $R(S_W)$  от длины стороны блока  $N_B$ .

Точки построены по пятому столбцу таблицы №1.

Линия 1 построена по формуле (9), линия 2 построена по формуле (10).

Из рис.4 можно видеть, что точки довольно близко ложатся на ломаную линию, состоящую из двух прямых. Для аппроксимации точек в интервале  $N_B$  от 20 до 5 использовалась прямая 1, построенная по формуле:

$$R(S_W) = 0,011 \cdot N_B + 0,2549. \quad (9)$$

Для аппроксимации точек в интервале  $N_B$  от 5 до 0 использовалась прямая 2, построенная по формуле:

$$R(S_W) = 0,1928 \cdot N_B + 1,1712. \quad (10)$$

Можно видеть, что прямая 1 в интервале своей аппроксимации приближает точки с точностью не хуже 30%, а при  $N_B$  от 20 до 7 – с точностью порядка 10%. Прямая 2 в интервале своей аппроксимации приближает точки с точностью не хуже 10%. Прямые пересекаются при  $N_B = 5$  единичных клеток, то есть можно считать, что до этой точки отклонение достаточно мало, а после этой точки быстро возрастает.

Таким образом, в результате проделанного рассмотрения можно заключить, что по такому параметру, как плотность белых клеток, свойства поля в целом с достаточно высокой точностью (порядка 10%) повторяются на блоке размером 7x7 клеток, и с несколько меньшей, но еще достаточно высокой точностью (порядка 20%) на блоке размером 5x5 клеток. На блоках меньших размеров повторение свойств резко ухудшается.

#### **4. Общая схема расчета удельных параметров материала структуры**

Будем полагать, что структура в целом в статистическом отношении является более или менее однородной, то есть, можно выбрать размеры конечного участка структуры таковыми, что при размещении такого участка в любом месте поля его параметры будут сохраняться и совпадать с параметрами поля в целом. То есть положим, что существует такой стандартный среднестатистический блок, параметры которого повторяют параметры поля в целом.

Будем полагать далее, что электрические параметры (сопротивление или проводимость) стандартного блока можно найти достаточно простыми

средствами, например методом трубок тока [38].

В силу однородности структуры, ее всю можно представить состоящей из таких стандартных блоков. Поскольку блоки одинаковые, то ток не будет ответвляться в стороны, поэтому трубки из блоков будут прямыми, так что методом трубок можно будет пользоваться достаточно корректно.

Теперь, когда структура будет представлена в виде совокупности одинаковых трубок, используя законы последовательного и параллельного соединения сопротивлений, можно рассчитать электрические параметры структуры в целом. Выбирая геометрию структуры в виде единицы объема (в системе СИ – 1 метр<sup>3</sup>), получаем удельное сопротивление или удельную проводимость материала структуры в целом.

### **5. Степень стандартизации блока размером 5 на 5 клеток**

Из предыдущего рассмотрения следует, что минимальным размером, при котором свойства блока повторяют свойства поля в целом, является размер 5x5 клеток. Параметры блока 5x5 уже можно рассчитать достаточно просто, поэтому далее рассмотрим именно такой блок.

Недостаток прошлого рассмотрения состоит в том, что все блоки брались по углам, так что прилежащие к углам области в блоках разных размеров частично повторялись. Было показано, что при размере блока до 7x7 клеток повторение плотности белых клеток достаточно хорошее, при блоках до 5x5 клеток – еще есть, но начинает ухудшаться, а при блоках меньших размеров становится плохим (отсутствует). То есть размер блока 5x5 еще удовлетворителен, а меньше брать уже нельзя.

Таким образом, следует выявить степень повторяемости для блоков размером 5x5 клеток, то есть степень стандартизации такого блока, или, если все поле состоит из таких одинаковых блоков 5x5, то надо выявить степень ошибки.

Для этого полное поле карты разобьем квадратной сеткой с ячейками 5x5 клеток (то есть с шагом по 5 клеток по обеим координатам). При этом блоки соседствуют друг с другом, не перекрываются и расположены в различных



частях полного поля с одинаковой вероятностью. Результат такого разбиения для карты, представленной на рис.1г, показан на рис.5.

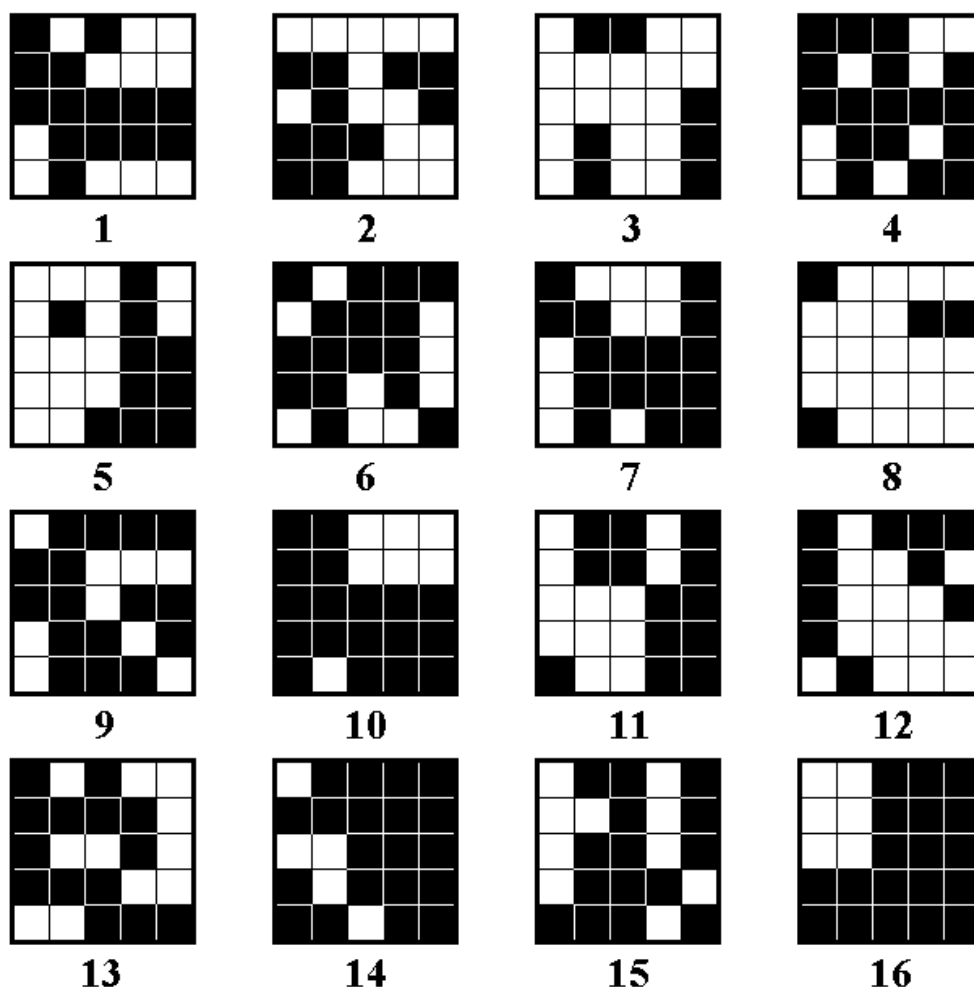


Рис.5. Разбиение полного поля карты на блоки размером 5x5 клеток.

Всего получилось 16 блоков. Поскольку в предыдущем рассмотрении блоки выбирались по углам, а углов всего четыре, так что получалось четыре блока, то и здесь будем рассматривать по четыре блока, но размещенные не по углам, а более или менее произвольно в пределах всей карты.

Для выбора зададим шаблоны, для характеристики которых будем использовать номера блоков, представленные на рис.5. То есть, например, шаблон 1-4-13-16 означает, что выбраны четыре блока, номера которых соответствуют 1; 4; 13; 16.

Результаты усреднения параметров выбранных по шаблонам блоков представлены в таблице №2. В первом столбце таблицы приведены шаблоны выбора блоков. Во втором и третьем столбцах приведены соответствующие значения  $S_W$  и  $R(S_W)$ . В первых пяти строках приведены данные, полученные по шаблонам, соответствующим распределению блоков по всей площади поля карты более или менее равномерно, в последних двух строках приведены данные, полученные по верхнему и нижнему по рис.5 рядам блоков.

**Таблица №2.** Параметры блоков, выбранных из полного поля.

Шаблоны	$S_W$ , отн.ед.	$R(S_W)$
1-4-13-16	$0,3600 \pm 0,0849$	0,2358
2-3-14-15	$0,4900 \pm 0,1884$	0,3845
6-7-10-11	$0,3700 \pm 0,0714$	0,1930
1-8-9-10	$0,4700 \pm 0,2252$	0,4791
3-5-12-14	$0,5300 \pm 0,1967$	0,3711
1-2-3-4	$0,5100 \pm 0,1480$	0,2902
13-14-15-16	$0,3400 \pm 0,1217$	0,3579

Из первых пяти строк таблицы можно видеть, что средняя плотность белых клеток  $S_W$  меняется от 0,3600 до 0,5300, то есть отклоняется от среднего значения на 17% в обе стороны. При этом среднее значение составляет  $S_W = 0,4440 \pm 0,1533$ , а относительное отклонение равно  $R(S_W) = 0,3327$ . Можно видеть, что плотность белых клеток  $S_W = 0,4440$  близка к плотности тех же клеток для поля в целом, равной  $S_W = 0,4500$  (первая строка таблицы №1), причем отклонение не превышает полутора процентов. Отклонение от среднего из наборов составляет около 33%.

По двум последним строкам, когда блоки размещены не равномерно по площади поля, а вдоль крайних его границ, эти величины составляют  $S_W = 0,4250 \pm 0,1348$ ,  $R(S_W) = 0,3240$ , так что среднее  $0,4250$  все равно остается близким к  $0,45$  с отклонением около  $32\%$ . То есть конкретный вид размещения блоков по полному полю не очень критичен.

Итак, можно видеть, что флуктуации отклонения от параметров среднестатистического блока  $5 \times 5$  составляют около  $33\%$ . Таким образом, можно полагать, что введение среднестатистического блока даст параметры полного поля с такой же точностью  $33\%$ .

## **6. Среднестатистический блок на плоскости бинарной карты**

В предыдущем рассмотрении установлено, что среднестатистический блок должен иметь размеры  $5 \times 5$  клеток, причем суммарная площадь белых клеток составляет  $0,4500$  от площади всего блока. Поскольку полная площадь блока равна  $25$  клеткам, то суммарная площадь белых клеток равна  $11,25$ . Округляя до целых, получаем, что блок должен состоять из  $11$  белых и  $14$  черных клеток. Точность этих чисел составляет  $30\%$ , то есть число белых клеток может быть от  $8$  до  $14$ , а черных соответственно от  $17$  до  $11$ , причем суммарное число клеток всегда должно равняться точно  $25$ .

Рассмотрим некоторые характерные варианты распределения белых и черных клеток в пределах блока, для чего обратимся к рис.6, где показаны такие распределения по площади блока (а, б, в) и соответствующие им распределения по объему блока (г, д, е). Для простоты рассмотрения (чтобы не иметь дела с дробными частями клеток) относительно рис.6а и рис.6б положим, что число белых клеток равно  $10$ , а черных –  $15$ . Относительно рис.6в положим, что число белых клеток равно  $9$ , а черных –  $16$ . Как отмечено выше, оба эти соотношения находятся в пределах допустимых отклонений от средних чисел белых и черных клеток, равных  $0,4500$  и  $0,5500$  соответственно.

Вспомним теперь, что, согласно рис.1в, черные клетки соответствуют хорошо проводящим участкам блока, а белые – плохо проводящим участкам того же блока.

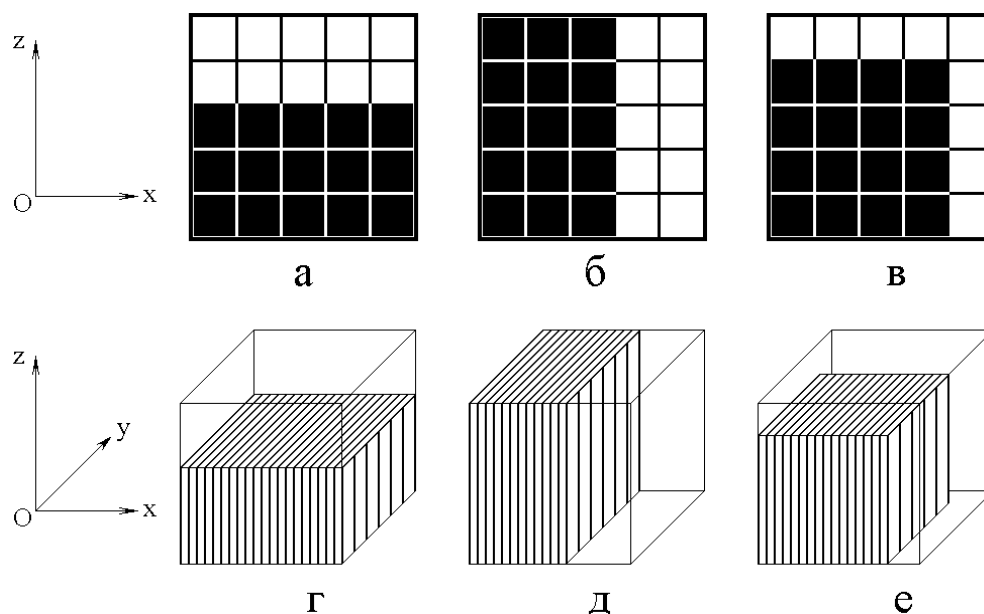


Рис.6. Характерные варианты распределения белых и черных клеток по площади блока (а, б, в) и соответствующие распределения по объему блока (г, д, е).

Рассмотрим случай распространения тока вдоль одной из сторон блока, например такой, которая соответствует горизонтальному направлению по рис.6 (то есть оси  $Ox$ ). При этом наименьшее сопротивление соответствует прямолинейному распределению черных клеток вдоль горизонтальной оси, а наибольшее сопротивление – прямолинейному распределению черных клеток перпендикулярно той же оси. То есть сопротивление блока, показанного на рис.6а является наименьшим возможным, а показанного на рис.6б – наибольшим возможным. Можно полагать, что сопротивление среднестатистического блока будет равно среднему значению между этими двумя величинами. Такое положение может быть полезным при первичной оценке сопротивления среднестатистического блока.

Учтем далее, что исходная карта, представленная на рис.1а, а также все последующие карты, полученные на ее основе, отражает распределение проводящего углерода по плоскости разреза образца. В силу изотропных свойств структуры шунгита, можно полагать, что распределение углерода по всем трем координатам должно быть симметричным, то есть в статистическом отношении одинаковым.

Блоки, показанные на рис.ба и рис.бб в этом отношении симметричными не являются. В самом деле, они отражают распределение клеток только по двум координатам в плоскости рисунка (то есть в плоскости  $Oxz$ ). Если при этом учесть, что третья координатная ось  $Oy$  направлена перпендикулярно плоскости рисунка, то из представленных в нижнем ряду рис.бг и рис.бд можно видеть, что симметрия в обоих случаях отсутствует, то есть проекции блока на координатные плоскости будут различаться.

Для выполнения условий симметрии выберем распределение клеток по схеме, показанной на рис.бв. Из рассмотрения рис.бг можно видеть, что проекции такого блока на все три координатные плоскости будут одинаковыми. То есть именно такое распределение черных и белых клеток следует взять за основу среднестатистического блока.

## 7. Объемная конструкция среднестатистического блока

До сих пор рассматривался блок, как совокупность клеток того и другого цвета на плоскости бинарной карты (рис.1г). Эта карта отражает распределение углерода на плоскости среза объемного образца шунгита. Однако углерод в шунгите присутствует не только на поверхности среза, но и во всем объеме образца, причем характер распределения углерода по объему является изотропным. То есть для среднестатистического блока следует рассматривать не плоскостную, а объемную конструкцию, к чему и переходим далее.

На рис.7 приведена схема пространственной конфигурации среднестатистического блока. Учтены требуемые условия симметрии относительно трех координатных плоскостей. При переходе к пространственному представлению плоскостные черные и белые клетки заменяются на черные и белые кубики единичного размера.

На рис.7а показан общий вид блока снаружи. Из черных кубиков видны боковые стороны только тех, которые выходят на переднюю поверхность в плоскости  $Oxz$ . Именно в этой плоскости имеет место плоскостное изображение поля блока, которое рассматривалось в предыдущих разделах. Число белых клеток на этой грани равно 9, число черных – 16, а общая сумма

равна 25. Относительное число белых клеток равно 0,3600, что несколько отличается от среднего 0,4500, однако находится в пределах допустимого отклонения 30% (отклонение составляет 20%). Как отмечено выше, такое приближение принято для простоты, чтобы не усложнять излишне конструкцию среднестатистического блока.

На рис.7б показан тот же блок, в котором часть белых кубиков удалена, чтобы явно показать внутреннюю структуру блока. Видно, что в объеме черные кубики образуют единый куб со сторонами в четыре на четыре клетки. При этом каждая грань черного куба содержит  $4 \times 4 = 16$  клеток, а весь куб содержит  $4 \times 4 \times 4 = 64$  черных кубика. Полный объем всего блока содержит  $5 \times 5 \times 5 = 125$  кубиков, так что на долю белых приходится  $125 - 64 = 61$  кубик. Можно видеть, что на плоскости относительное число белых клеток составляет 0,3600, а черных – 0,6400. В объеме относительное число белых кубиков равно 0,4880, а черных – 0,5120. Таким образом, при переходе от плоскости к объему удельное содержание белых элементов возрастает в 1,3556 раз, а черных уменьшается в 1,2500 раз. Эти цифры полезны как оценочные при пересчете поверхностной проводимости в объемную.

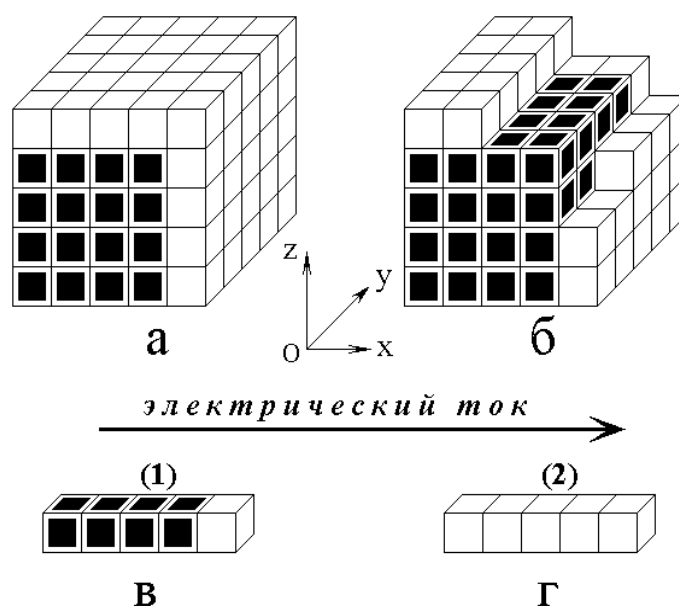


Рис.7. Пространственная схема среднестатистического блока.  
 а – блок в целом; б – тот же блок с удалением части клеток;  
 в – трубка тока первого типа; г – трубка тока второго типа.

Из конструкции блока, представленной на рис.7а и рис.7б, видно, что относительно тока, протекающего в горизонтальном направлении по рисунку, то есть вдоль оси  $Ox$ , полный блок содержит только два принципиально различных типа трубок. Эти трубки представлены на рис.7в и рис.7г. Первая трубка (в) содержит четыре соединенных последовательно черных кубика и один белый, а вторая (г) вся состоит из пяти белых кубиков. При этом в полном блоке содержится 16 трубок первого типа и 9 трубок второго. Все 25 трубок соединены параллельно. Обратимся к расчету сопротивлений обоих видов трубок по отдельности.

## **8. Переход от бинарного представления блока к структуре из графеновых пачек**

Рассмотрим электрические свойства среднестатистического блока на основе модели трубок тока [38]. В рамках этой модели рассчитываются сопротивления, так что и здесь основное внимание уделим расчету сопротивлений.

Вспомним теперь, что черные клетки содержат несколько лент, состоящих из хорошо проводящих графеновых пачек, тогда как в белых клетках такие ленты отсутствуют, то есть сопротивление черных клеток значительно меньше сопротивления белых.

Рассмотрим упрощенный вариант внутреннего устройства областей структуры, соответствующих тем и другим клеткам.

Будем полагать, что как черная, так и белая клетка, каждая соответствует одной графеновой пачке.

Поскольку сопротивление одного слоя графена вдоль его плоскости значительно меньше сопротивления того же слоя поперек плоскости [39-43], а форма пачки близка к кубической [24, стр.26, рис.1.7], можно считать, что сопротивление пачки минимально, когда ток течет вдоль слоев графена и максимально, когда ток течет поперек тех же слоев. То есть относительно направления тока возможны две крайних ориентации пачки: одна – когда плоскости слоев параллельны этому направлению и другая – когда плоскости

слоев перпендикулярны этому направлению. В первом из этих случаев сопротивление пачки минимально, во втором – максимально. Будем называть первую ориентацию «выгодной», а вторую – «невыгодной».

### 9. Сопротивление пачек с выгодной и невыгодной ориентацией слоев графена

Схема ориентации и внутреннего устройства таких пачек показана на рис.8. Ток течет вдоль оси  $Ox$ . Размеры одного слоя графена –  $G_x, G_y, G_z$ . Размеры одного промежутка между двумя соседствующими слоями графена –  $B_x, B_y, B_z$ . Индексы «L» и «N» в обозначения размеров слоев и промежутков введены для того, чтобы различать ориентации пачек: для выгодной – индекс L, для невыгодной – индекс N.

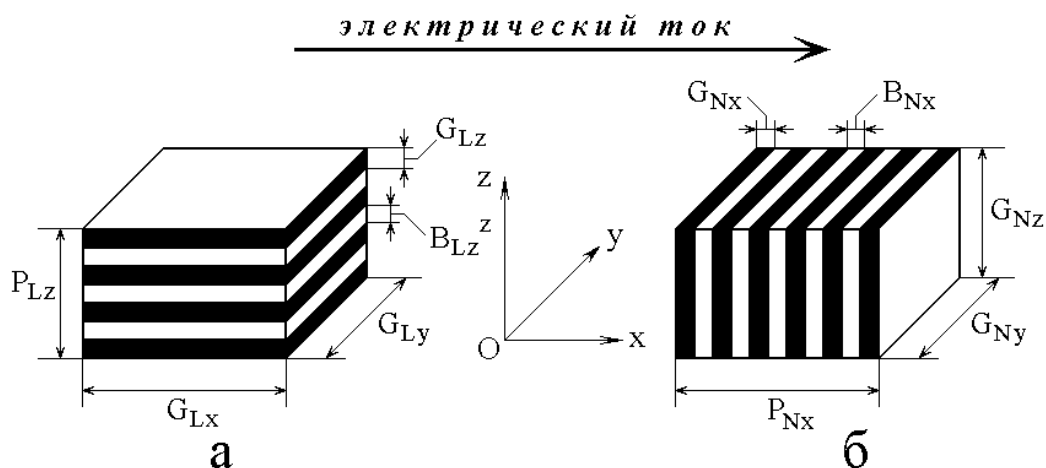


Рис.8. Схема ориентации и внутреннего устройства пачек с крайними ориентациями относительно направления тока. Черным цветом выделены слои графена в виде с торца, белым – промежутки между ними.  
 а – ориентация пачки выгодная; б – ориентация пачки невыгодная.

Для выгодно ориентированной пачки (рис.8а) размеры по осям  $Ox$  и  $Oy$  совпадают с размерами слоя графена по этим осям  $G_{Lx}, G_{Ly}$ , а размер по оси  $Oz$ , то есть высота пачки, обозначенная через  $P_{Lz}$ , равна сумме набора слоев  $G_{Lz}$  и промежутков  $B_{Lz}$  по этой оси.



Для невыгодно ориентированной пачки (рис.8б) размеры по осям  $Oy$  и  $Oz$  совпадают с размерами слоя графена по этим осям  $G_{Ny}$  и  $G_{Nz}$ , а размер по оси  $Ox$ , то есть длина пачки, обозначенная через  $P_{Nx}$ , равна сумме набора слоев  $G_{Nx}$  и промежутков  $B_{Nx}$  по этой оси.

Главными параметрами, определяющими электрические свойства шунгита, являются удельные сопротивления слоев графена и промежутков между ними. Удельные сопротивления графена вдоль и поперек слоя различны, поэтому введем для них два обозначения: вдоль слоя –  $\rho_{GL}$ , поперек слоя –  $\rho_{GN}$ . Удельные сопротивления промежутков между слоями и между пачками будем считать изотропными и обозначим их через  $\rho_B$  и  $\rho_D$  соответственно.

Рассмотрим сначала пачку с выгодной ориентацией (рис.8а). Для расчета сопротивления пачки воспользуемся методологией расчета, предложенной в работе [38, раздел 5, форм.(9)-(24)]. Все сопротивления будем рассматривать только вдоль оси  $Ox$ .

Итак, сначала найдем сопротивление одного слоя графена:

$$R_{Gx} = \frac{\rho_{GL} G_x}{G_y G_z}. \quad (11)$$

Аналогично, сопротивление одного промежутка между двумя слоями графена равно:

$$R_{Bx} = \frac{\rho_B G_x}{G_y B_z}, \quad (12)$$

где учтено, что в принятой геометрии  $B_x = G_x$ ,  $B_y = G_y$ , так что  $B_x$  и  $B_y$  заменены на  $G_x$  и  $G_y$  соответственно.

Полагаем, что пачка вдоль оси  $Oz$  содержит  $N_{Pz}$  слоев графена и  $N_{Pz} - 1$  промежутков, причем полная ее толщина равна  $P_{Lz}$ , то есть выполняется соотношение:

$$P_{Lz} = N_{Pz} G_{Lz} + (N_{Pz} - 1) B_{Lz}, \quad (13)$$

откуда находим число слоев:

$$N_{Pz} = \frac{P_{Lz} + B_{Lz}}{G_{Lz} + B_{Lz}}. \quad (14)$$

Также получаем вспомогательную величину:

$$N_{Pz} - 1 = \frac{P_{Lz} - G_{Lz}}{G_{Lz} + B_{Lz}}. \quad (15)$$

Учтем теперь, что слои в пачке соединены параллельно. Из закона параллельного соединения для слоев получаем:

$$\frac{1}{R_{PG}} = \frac{N_{Pz}}{R_{Gx}}. \quad (16)$$

Из этого соотношения получаем результирующее сопротивление совокупности всех слоев в пачке:

$$R_{PG} = \frac{R_{Gx}}{N_{Pz}}. \quad (17)$$

Аналогично, параллельное соединение всех промежутков в пачке дает:

$$\frac{1}{R_{PB}} = \frac{N_{Pz} - 1}{R_{Bx}}, \quad (18)$$

откуда получаем результирующее сопротивление совокупности всех промежутков в пачке:

$$R_{PB} = \frac{R_{Bx}}{N_{Pz} - 1}. \quad (19)$$

Учтем теперь, что совокупность слоев и совокупность промежутков в пачке соединены также параллельно, то есть для общего сопротивления пачки  $R_{PLx}$  выполняется соотношение:

$$\frac{1}{R_{PLx}} = \frac{1}{R_{PG}} + \frac{1}{R_{PB}}, \quad (20)$$

откуда получаем:

$$R_{PLx} = \frac{R_{PG} R_{PB}}{R_{PG} + R_{PB}}. \quad (21)$$

Подставляя в это выражение (17) и (19), получаем:

$$R_{PLx} = \frac{R_{Gx} R_{Bx}}{R_{Gx}(N_{Pz} - 1) + R_{Bx}N_{Pz}}. \quad (22)$$

Подставляя в это выражение (11) и (12), а также (14) и (15), после чего освобождаясь от дробей в числителе и знаменателе, окончательно получаем сопротивление выгодной пачки (рис.8а) вдоль оси  $Ox$  в виде:

$$R_{PLx} = \frac{\rho_{GL} \rho_B G_{Lx} (G_{Lz} + B_{Lz})}{G_y [\rho_{GL} B_{Lz} (P_{Lz} - G_{Lz}) + \rho_B G_{Lz} (P_{Lz} + B_{Lz})]}. \quad (23)$$

Рассмотрим теперь пачку с невыгодной ориентацией слоев, показанную на рис.8б.

Сначала найдем сопротивление одного слоя графена:

$$R_{GNx} = \frac{\rho_{GN} G_{Nx}}{G_{Ny} G_{Nz}}, \quad (24)$$

а также сопротивление одного промежутка между двумя слоями:

$$R_{BNx} = \frac{\rho_B B_{Nx}}{G_{Ny} G_{Nz}}, \quad (25)$$

где учтено, что  $B_{Ny} = G_{Ny}$ ,  $B_{Nz} = G_{Nz}$ , после чего  $B_{Ny}$ ,  $B_{Nz}$  заменены на  $G_{Ny}$ ,  $G_{Nz}$  соответственно.

Обозначая число слоев в пачке через  $N_{Px}$ , записываем полную длину пачки вдоль оси  $Ox$  в виде:

$$P_{Nx} = N_{Px} G_{Nx} + (N_{Px} - 1) B_{Nx}, \quad (26)$$

откуда находим:

$$N_{Px} = \frac{P_{Nx} + B_{Nx}}{G_{Nx} + B_{Nx}}. \quad (27)$$

Вычитая единицу, находим:

$$N_{Px} - 1 = \frac{P_{Nx} - G_{Nx}}{G_{Nx} + B_{Nx}}. \quad (28)$$

Учтем теперь, что в невыгодной пачке (рис.8б) слои графена и промежутки соединены последовательно. При таком соединении полное сопротивление пачки имеет вид:

$$R_{PNx} = N_{Px} R_{GNx} + (N_{Px} - 1) R_{BNx}. \quad (29)$$

Подставляя в это выражение (24), (25), а также (27), (28), после чего освобождаясь от дробей в числителе и знаменателе, окончательно получаем сопротивление невыгодной пачки (рис.8б) вдоль оси  $Ox$  в виде:

$$R_{PNx} = \frac{\rho_{GN} G_{Nx} (P_{Nx} + B_{Nx}) + \rho_B B_{Nx} (P_{Nx} - G_{Nx})}{G_{Ny} G_{Nz} (G_{Nx} + B_{Nx})}. \quad (30)$$

## 10. Сопротивления трубок первого и второго типа

Обратимся теперь к расчету сопротивления трубок, состоящих из тех и других пачек. Будем следовать методике, предложенной в работе [38, раздел 8, форм.(35)-(37)].

Как показано в разделе 7, в составе среднестатистического блока присутствуют трубки двух типов, первый из которых (рис.7в) содержит четыре пачки с выгодной ориентацией и одну с невыгодной, а второй (рис.7г) состоит целиком из пяти пачек с невыгодной ориентацией.

На рис.9 показаны схемы внутреннего устройства трубок первого (а) и второго (б) типа.

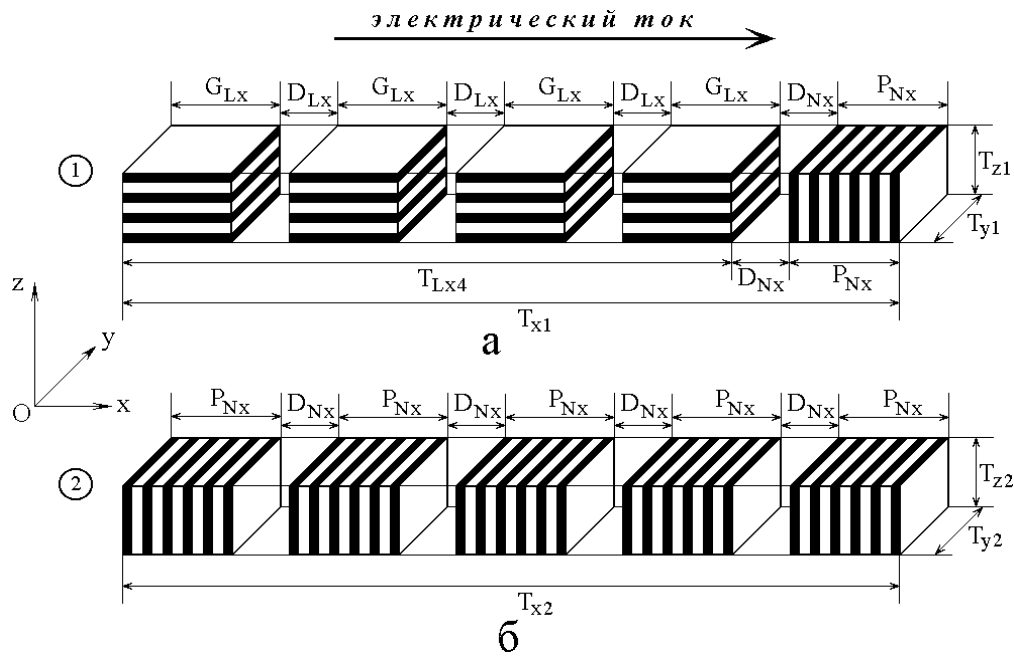


Рис.9. Схема внутреннего устройства трубок с крайними (продольной и поперечной) ориентациями пачек относительно направления тока. Черным цветом выделены слои графена в виде с торца, белым – промежутки между ними. а – трубка первого типа (рис.7в); б – трубка второго типа (рис.7г).

Трубка первого типа (рис.9а) содержит четыре соединенные последовательно пачки с выгодной ориентацией и одну с невыгодной. Между пачками с выгодной ориентацией имеются промежутки длиной  $D_{Lx}$ , сопротивление которых определяется выражением:

$$R_{DLx} = \frac{\rho_D D_{Lx}}{G_{Ly} G_{Lz}}, \quad (31)$$

где учтено, что  $D_{Ny} = G_{Ny}$ ,  $D_{Nz} = G_{Nz}$ , после чего  $D_{Ny}$ ,  $D_{Nz}$  заменены на  $G_{Ny}$ ,  $G_{Nz}$  соответственно.

Между четвертой выгодной пачкой и последней пятой невыгодной имеется еще один промежуток, который для учета наихудшей относительно проводимости ситуации будем считать невыгодным. Сопротивление такого промежутка равно:

$$R_{DNx} = \frac{\rho_D D_{Nx}}{G_{Ny} G_{Nz}}, \quad (32)$$

Таким образом, полное сопротивление трубки первого типа определяется последовательным соединением четырех выгодных пачек, одной невыгодной, трех выгодных промежутков и одного невыгодного:

$$R_{T1} = 4R_{PLx} + R_{PNx} + 3R_{DLx} + R_{DNx}. \quad (33)$$

Подставляя в это выражение формулы (23), (30), (31), (32), получаем полное сопротивление трубки первого типа в виде:

$$R_{T1} = 4 \cdot \frac{\rho_{GL} \rho_B G_{Lx} (G_{Lz} + B_{Lz})}{G_{Ly} [\rho_{GL} B_{Lz} (P_{Lz} - G_{Lz}) + \rho_B G_{Lz} (P_{Lz} + B_{Lz})]} +$$

$$+ \frac{\rho_{GN} G_{Nx} (P_{Nx} + B_{Nx}) + \rho_B B_{Nx} (P_{Nx} - G_{Nx})}{G_{Ny} G_{Nz} (G_{Nx} + B_{Nx})} +$$

$$+ 3 \cdot \frac{\rho_D D_{Lx}}{G_{Ly} G_{Lz}} + \frac{\rho_D D_{Nx}}{G_{Ny} G_{Nz}}. \quad (34)$$

При этом предполагаются заданными следующие параметры:  $\rho_{GL}$ ,  $\rho_{GN}$ ,  $\rho_B$ ,  $\rho_D$ ,  $G_{Lx}$ ,  $G_{Ly}$ ,  $G_{Lz}$ ,  $B_{Lz}$ ,  $P_{Lz}$ ,  $D_{Lx}$ ,  $G_{Nx}$ ,  $G_{Ny}$ ,  $G_{Nz}$ ,  $B_{Nx}$ ,  $P_{Nx}$ ,  $D_{Nx}$ .

Трубка второго типа (рис.9б) содержит пять соединенных последовательно пачек с невыгодной ориентацией, разделенных четырьмя промежутками с невыгодной ориентацией. Сопротивления таких пачек и промежутков определяются выражениями (30) и (32) соответственно.

Таким образом, полное сопротивление трубки второго типа имеет вид:

$$R_{T2} = 5 \cdot \frac{\rho_{GN} G_{Nx} (P_{Nx} + B_{Nx}) + \rho_B B_{Nx} (P_{Nx} - G_{Nx})}{G_{Ny} G_{Nz} (G_{Nx} + B_{Nx})} + 4 \cdot \frac{\rho_D D_{Nx}}{G_{Ny} G_{Nz}}. \quad (35)$$

В этом случае предполагаются заданными следующие параметры:  $\rho_{GN}$ ,  $\rho_B$ ,  $\rho_D$ ,  $G_{Nx}$ ,  $G_{Ny}$ ,  $G_{Nz}$ ,  $B_{Nx}$ ,  $P_{Nx}$ ,  $D_{Nx}$ .

Формулы (34) и (35) имеют довольно общий характер, то есть размеры слоев, промежутков и пачек при выгодной и невыгодной ориентациях являются независимыми и могут быть заданы по отдельности. Однако в случае, если считать размеры слоев и промежутков между ними, промежутки между пачками и толщину набора слоев в пачках при обеих ориентациях одинаковыми, то эти формулы можно привести к единым параметрам, соответствующим выгодной ориентации.

Учитывая такую геометрию (рис.9), положим:

$$\begin{aligned} G_{Nx} &\rightarrow G_{Lz}; & G_{Ny} &\rightarrow G_{Ly}; & G_{Nz} &\rightarrow P_{Lz}; \\ B_{Nx} &\rightarrow B_{Lz}; & P_{Nx} &\rightarrow G_{Lx}; & D_{Nx} &\rightarrow D_{Lx}. \end{aligned} \quad (36)$$

При этом из (34) получаем полное сопротивление трубки первого типа в виде:

$$\begin{aligned} R_{T1} = 4 \cdot \frac{\rho_{GL} \rho_B G_{Lx} (G_{Lz} + B_{Lz})}{G_{Ly} [\rho_{GL} B_{Lz} (P_{Lz} - G_{Lz}) + \rho_B G_{Lz} (P_{Lz} + B_{Lz})]} + \\ + \frac{\rho_{GN} G_{Lz} (G_{Lx} + B_{Lz}) + \rho_B B_{Lz} (G_{Lx} - P_{Lz})}{G_{Ly} P_{Lz} (P_{Lz} + B_{Lz})} + \\ + 3 \cdot \frac{\rho_D D_{Lx}}{G_{Ly} G_{Lz}} + \frac{\rho_D D_{Lx}}{G_{Ly} P_{Lz}}. \end{aligned} \quad (37)$$

Аналогично, из (35) получаем полное сопротивление трубки второго типа в виде:

$$R_{T2} = 5 \cdot \frac{\rho_{GN} G_{Lz} (G_{Lx} + B_{Lz}) + \rho_B B_{Lz} (G_{Lx} - P_{Lz})}{G_{Ly} P_{Lz} (P_{Lz} + B_{Lz})} + 4 \cdot \frac{\rho_D D_{Lx}}{G_{Ly} P_{Lz}}. \quad (38)$$

В обоих этих случаях требуются следующие параметры:  $\rho_{GL}$ ,  $\rho_{GN}$ ,  $\rho_B$ ,  $\rho_D$ ,  $G_{Lx}$ ,  $G_{Ly}$ ,  $G_{Lz}$ ,  $B_{Lz}$ ,  $P_{Lz}$ ,  $D_{Lx}$ , то есть полное число необходимых параметров значительно уменьшается.

## 11. Сопротивление среднестатистического блока на основе модели трубок тока

Рассмотрим теперь сопротивление полного среднестатистического блока. Согласно показанному в разделе 7 (рис.7), такой блок содержит 16 трубок первого типа и 9 трубок второго типа, причем все трубки соединены параллельно.

Следуя правилам параллельного сопротивления, для трубок первого типа получаем их суммарное сопротивление  $R_{S1}$  в виде:

$$R_{S1} = \frac{R_{T1}}{16}, \quad (39)$$

где  $R_{T1}$  определяется формулой (34) или (37).

Аналогично для трубок второго типа получаем их суммарное сопротивление  $R_{S2}$  в виде:

$$R_{S2} = \frac{R_{T2}}{9}, \quad (40)$$

где  $R_{T2}$  определяется формулой (35) или (38).

Сложим эти сопротивления по правилам параллельного соединения:

$$\frac{1}{R_{SB}} = \frac{1}{R_{S1}} + \frac{1}{R_{S2}}, \quad (41)$$

где через  $R_{SB}$  обозначено суммарное сопротивление среднестатистического блока. Из (41) получаем это сопротивление в виде:

$$R_{SB} = \frac{R_{S1} R_{S2}}{9 R_{S1} + 16 R_{S2}}, \quad (42)$$

где  $R_{S1}$  и  $R_{S2}$  определяются формулами (39) и (40) соответственно.

## 12. Замечание об условиях симметрии среднестатистического блока

Проведенное рассмотрение, в том числе основная формула (42) с учетом (39), (25) и (37), (38), выполнено в предположении, что в принятой системе



координат  $Oxuz$  пачки и трубки ориентированы так, как это показано на рис.9. При этом положено, что ток течет вдоль оси  $Ox$ , так что трубки выстроены также вдоль этой оси. Из рис.9 видно, что часть пачек имеет выгодную ориентацию относительно направления тока, а часть – невыгодную. В экспериментальном отношении направление тока, то есть ориентация оси  $Ox$  системы координат  $Oxuz$ , может быть задано расположением контактов на поверхности образца. Однако, если задать расположение контактов другим, то и ток примет другое направление. При этом условия выгоды и невыгоды пачек могут измениться. Так, если положить, что ток течет вдоль оси  $Oy$ , то из рис.9 можно видеть, что относительно такого направления тока первые четыре пачки для трубки первого типа (рис.9а) останутся выгодными, а пятая перестанет быть невыгодной и также станет выгодной. Для трубки второго типа (рис.9б) все пять пачек станут выгодными. При ориентации тока вдоль оси  $Oz$  первые четыре пачки трубки первого типа (рис.9а) станут невыгодными, а пятая станет выгодной. Для трубки второго типа (рис.9б) все пять пачек будут выгодными. Таким образом, можно видеть, что сопротивление среднестатистического блока относительно направления протекания тока является анизотропным.

В проведенном рассмотрении симметрия учтена только в геометрическом расположении хорошо проводящих пачек относительно плохо проводящих, что дало конфигурацию распределения пачек, показанную на рис.7.

Можно полагать, что учет направления тока даст дополнительные условия, налагаемые не только на расположение пачек, но также и на их ориентацию внутри блока, показанного на рис.7. Условия должны быть такими, чтобы обеспечить независимость сопротивления блока от направления тока. По-видимому, такие условия будут достаточно сложными, поэтому в рамках настоящей работы ограничимся только направлением распространения тока вдоль оси  $Ox$  и ориентацией пачек, показанной на рис.9. Оправданием такого ограничения может служить тот факт, что реальная структура шунгита является значительно более сложной, чем структура пачек и трубок, представленная на

рис.9, так что проведенное рассмотрение, в том числе формула (42) является не более чем определенным приближением к реальному случаю.

С другой стороны, из рис.11 можно видеть, что ориентация пачек влияет на сопротивление трубки в целом в отношении не более чем двух-трех раз, а полное сопротивление трубки определяется не слоями графена, а промежутками между пачками, которые в любом случае остаются на своих местах. Поэтому можно полагать, что учет ориентации пачек относительно направления тока характер проводимости будет менять не более чем в разы, но не на порядки.

Поэтому в рамках настоящей работы ограничимся геометрией пачек и трубок, представленной на рис.9, а более подробное рассмотрение оставим в качестве предмета для отдельного исследования.

### **13. Сопротивления пачек и трубок**

Обратимся теперь к численной оценке электрических параметров материала, аналитически рассчитанных в рамках предложенной модели.

Как показано выше (раздел 7), структура шунгита состоит из определенным образом упакованных графеновых пачек, сгруппированных в трубки, являющиеся каналами для распространения электрического тока. Поэтому важнейшим этапом на пути определения удельной проводимости шунгита в целом является выявление проводимостей или сопротивлений таких пачек и трубок.

Удельные сопротивления графена вдоль и поперек слоя известны из независимых экспериментов [39, 40]. Сопротивления промежутков между слоями в экспериментах не измерялись, однако можно предположить, что они имеют такой же порядок, как сопротивления графена поперек слоя. Ввиду первоначальной неопределенности сопротивлений промежутков, представляет интерес рассмотреть, как зависят сопротивления пачек, трубок и структуры в целом от этого сопротивления. Рассмотрим такие зависимости последовательно.

Обратимся к рис.10, где показаны зависимости сопротивлений выгодной и невыгодной пачек от удельного сопротивления промежутков между слоями графена. Ввиду сильного различия таких сопротивлений, отсчет по вертикальной оси рисунка выполнен в двух различных масштабах.

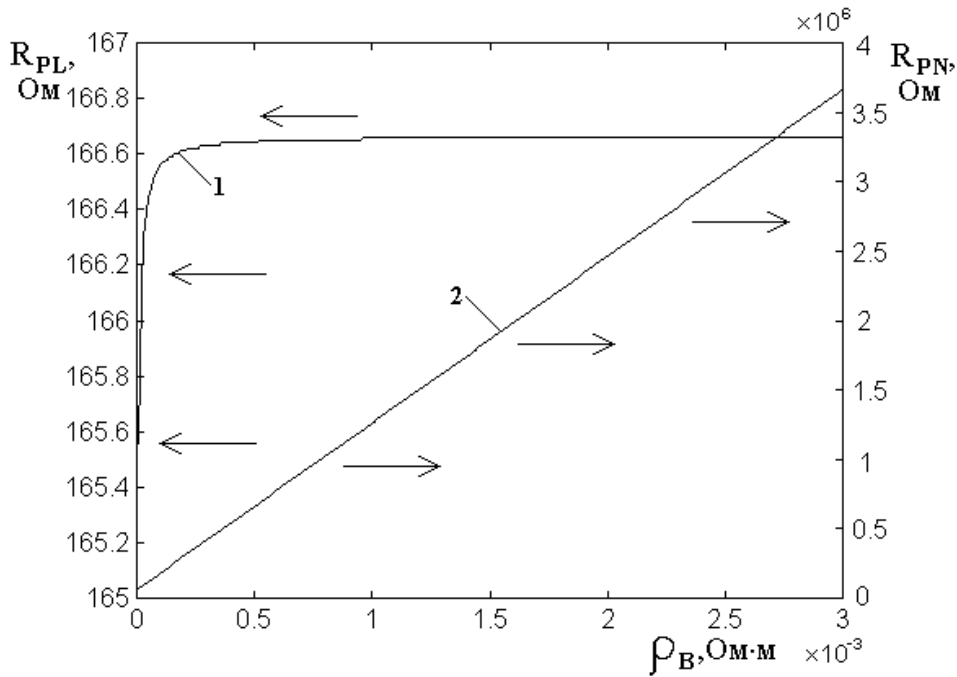


Рис.10. Зависимости сопротивлений выгодной и невыгодной пачек от удельного сопротивления промежутков между слоями графена, построенные по формулам (23) и (30). 1 – выгодная пачка, шкала левая, формула (23);

2 – невыгодная пачка, шкала правая, формула (30).

Параметры электрические общие:  $\rho_{GL} = 10^{-7}$  Ом м;  $\rho_{GN} = 10^{-4}$  Ом м.

Параметры геометрические для выгодной пачки:  $G_{Lx} = 1$  нм;  $G_{Ly} = 1$  нм;

$G_{Lz} = 0,2$  нм;  $B_{Lx} = 1$  нм;  $B_{Ly} = 1$  нм;  $B_{Lz} = 0,2$  нм;  $P_{Lz} = 1$  нм.

Параметры геометрические для невыгодной пачки:  $G_{Nx} = 0,2$  нм;  $G_{Ny} = 1$  нм;

$G_{Nz} = 1$  нм;  $B_{Nx} = 0,2$  нм;  $B_{Ny} = 1$  нм;  $B_{Nz} = 1$  нм;  $P_{Nx} = 1$  нм.

Из рисунка можно видеть, что сопротивление выгодной пачки (кривая 1) по мере увеличения проводимости промежутков сначала быстро растет, после чего насыщается и выходит на горизонтальный участок. Для интерпретации такой зависимости следует учесть, что полное сопротивление пачки в целом определяется параллельным соединением сопротивлений слоев и промежутков.

При этом, когда сопротивление промежутков меньше или сравнимо с сопротивлением слоев, то суммарное сопротивление пачки определяется сопротивлением тех и других в близкой или одинаковой степени, так что по мере увеличения сопротивлений промежутков общее сопротивление растет. Однако, когда сопротивление промежутков значительно превышает сопротивление слоев, ток идет только по слоям, так что сопротивление промежутков в формировании суммарного сопротивления не участвует и оно принимает постоянное значение.

Для невыгодной пачки слои и промежутки соединены последовательно, так что в любом случае в формировании общего сопротивления участвуют в полной мере те и другие. Поэтому при увеличении сопротивлений промежутков общее сопротивление пачки увеличивается пропорционально величине этих сопротивлений, что и дает линейный характер кривой 2 на рис.10.

При этом малая величина сопротивления выгодной пачки (левая шкала) по сравнению с сопротивлением невыгодной пачки (правая шкала) обусловлено тем, что в первом случае общее сопротивление определяется продольным сопротивлением слоев графена, которое мало, а во втором – поперечным сопротивлением тех же слоев, которое больше продольного на три порядка. Дополнительное увеличение сопротивления невыгодной пачки обеспечивают промежутки, которые для выгодной пачки при достаточной величине своего сопротивления в формировании общего сопротивления не участвуют.

Обратимся теперь к рис.11, где показаны зависимости сопротивлений трубок первого и второго типов от удельного сопротивления промежутков между слоями и пачками. Для простоты рассмотрения удельные сопротивления промежутков между пачками положены равными удельным сопротивлениям между слоями графена внутри пачки, то есть  $\rho_D = \rho_B$ .

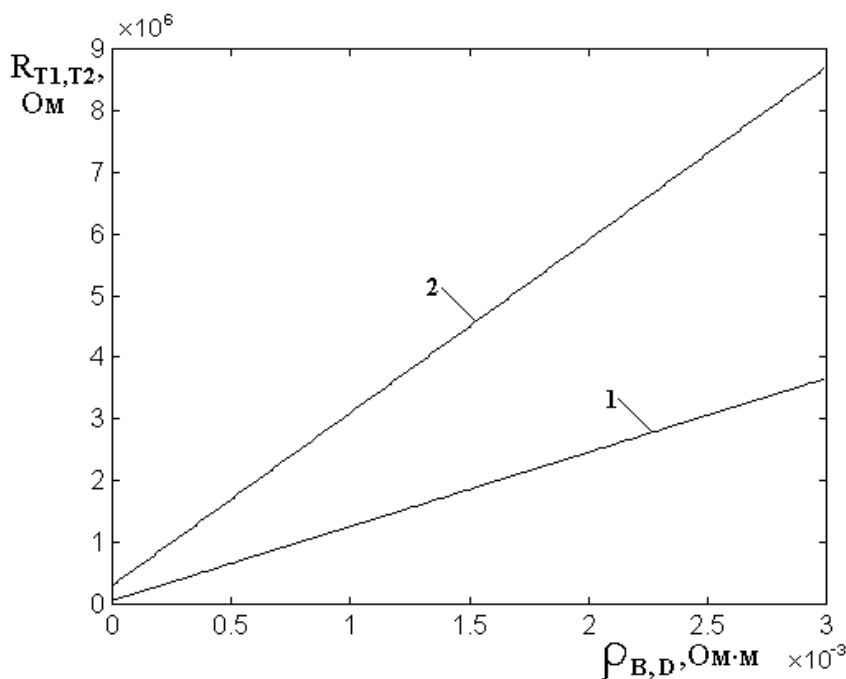


Рис.11. Зависимости сопротивлений трубок первого и второго типов от удельного сопротивления промежутков между слоями и пачками, построенные по формулам (37) и (38). 1 – трубка первого типа, формула (37); 2 – трубка второго типа, формула (38).

Параметры – те же, что на рис.10. Дополнительные параметры:  $D_{Lx} = 0,2$  нм;  $D_{Nx} = 0,2$  нм. Электрические параметры  $\rho_D = \rho_B$ , меняются одновременно.

Из рисунка можно видеть, что в обоих случаях зависимости являются линейными, то есть сопротивление трубки того и другого типа по мере увеличения сопротивления промежутков всегда возрастает прямо пропорционально величине этого сопротивления.

Сопротивление трубки первого типа меньше, чем сопротивление второго, так как большая часть ее состоит из выгодных пачек. Однако, в отличие от рис.10, различие между сопротивлениями трубок здесь не столь велико, как различие между сопротивлениями пачек, так как в любом случае между пачками всегда присутствуют промежутки, сопротивление которых значительно больше сопротивлений выгодных пачек. При этом для трубки первого типа основное сопротивление формируется за счет четырех промежутков и одной невыгодной пачки, а сопротивление четырех выгодных пачек по сравнению с остальными сопротивлениями настолько мало, что в формировании общего сопротивления почти не участвует. Для трубки второго

типа в формировании общего сопротивления вместо выгодных пачек участвуют невыгодные, сопротивление которых велико, поэтому и общее сопротивление получается достаточно большим.

Таким образом, можно видеть, что главную роль в формировании общего сопротивления играют не хорошо проводящие слои графена, а сравнительно плохо проводящие промежутки, в первую очередь между пачками.

#### 14. Сопротивление среднестатистического блока

На основе полученных сопротивлений трубок первого и второго типа найдем теперь полное сопротивление среднестатистического блока, в соответствии с рис.7, содержащего 16 трубок первого типа и 9 трубок второго типа, соединенных параллельно. Соответствующая зависимость сопротивления такого блока от удельного сопротивления промежутков между слоями и пачками показана на рис.12.

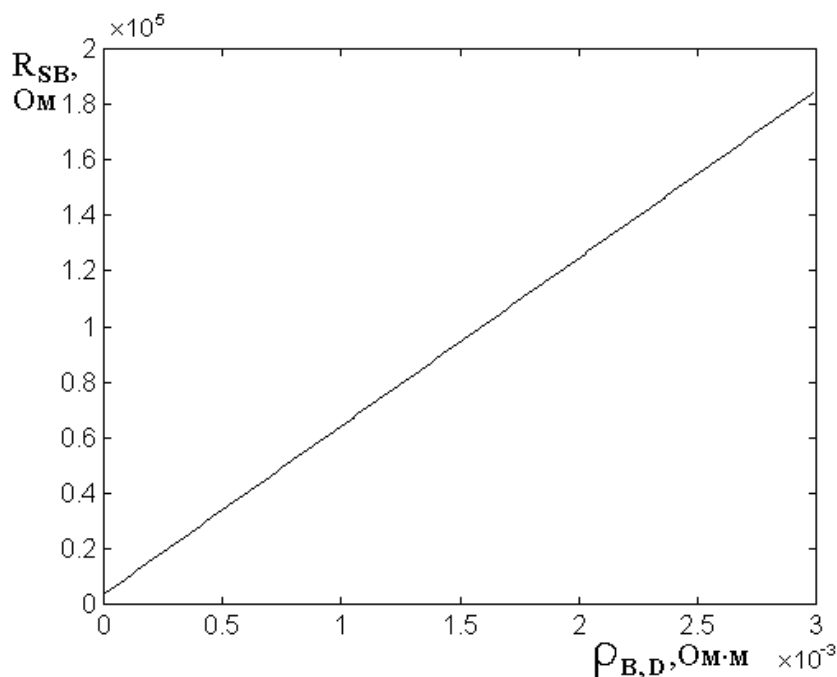


Рис.12. Зависимость сопротивления среднестатистического блока от удельного сопротивления промежутков между слоями и пачками.

Построение выполнено по формуле (42).

Основные параметры – те же, что на рис.11. Дополнительные параметры: число трубок первого типа – 16, число трубок второго типа – 9 .

Электрические параметры  $\rho_D = \rho_B$ , меняются одновременно.

Видно, что зависимость представляет собой прямую линию, как это и следовало ожидать из прямолинейного характера зависимостей для трубок на рис.11. Величина сопротивления здесь значительно (в 45 раз) меньше, чем на рис.11, так как в ее формировании участвуют 25 трубок, соединенных параллельно.

### 15. Удельные параметры материала в целом

Рассмотрим теперь удельные параметры материала шунгита в целом. Как положено при первоначальном построении модели блочной дискретизации (разделы 2, 3), считаем, что структура шунгита набрана из одинаковых среднестатистических блоков кубической формы. Будем считать, что сопротивление блока определяется формулой (42), а размеры блока составляют  $5 \times 5 \times 5$  нм<sup>3</sup>. Для расчета удельного сопротивления найдем сопротивление одного кубического метра структуры, состоящей из таких плотно упакованных блоков, ориентированных в одном направлении. Схема определения удельных параметров материала представлена на рис.13. Показан один кубический метр, заполненный одинаковыми среднестатистическими блоками. Часть блоков вырезана для наглядного изображения внутренней структуры. Внизу выделена одна трубка, составленная из среднестатистических блоков вдоль направления течения электрического тока (вдоль оси  $Ox$ ).

Обращаясь к рис.13, обозначим число блоков, укладываемых на длине 1 м через  $N_{SBL}$ . При размере блока 5 нм это число равно:

$$N_{SBL} = \frac{10^9}{5} = 2 \cdot 10^8. \quad (43)$$

Поскольку блоки в трубке вдоль оси  $Ox$  соединены последовательно, то полное сопротивление трубки из блоков равно:

$$R_{SBL} = R_{SB} \cdot N_{SBL}, \quad (44)$$

где  $R_{SB}$  определяется формулой (42).

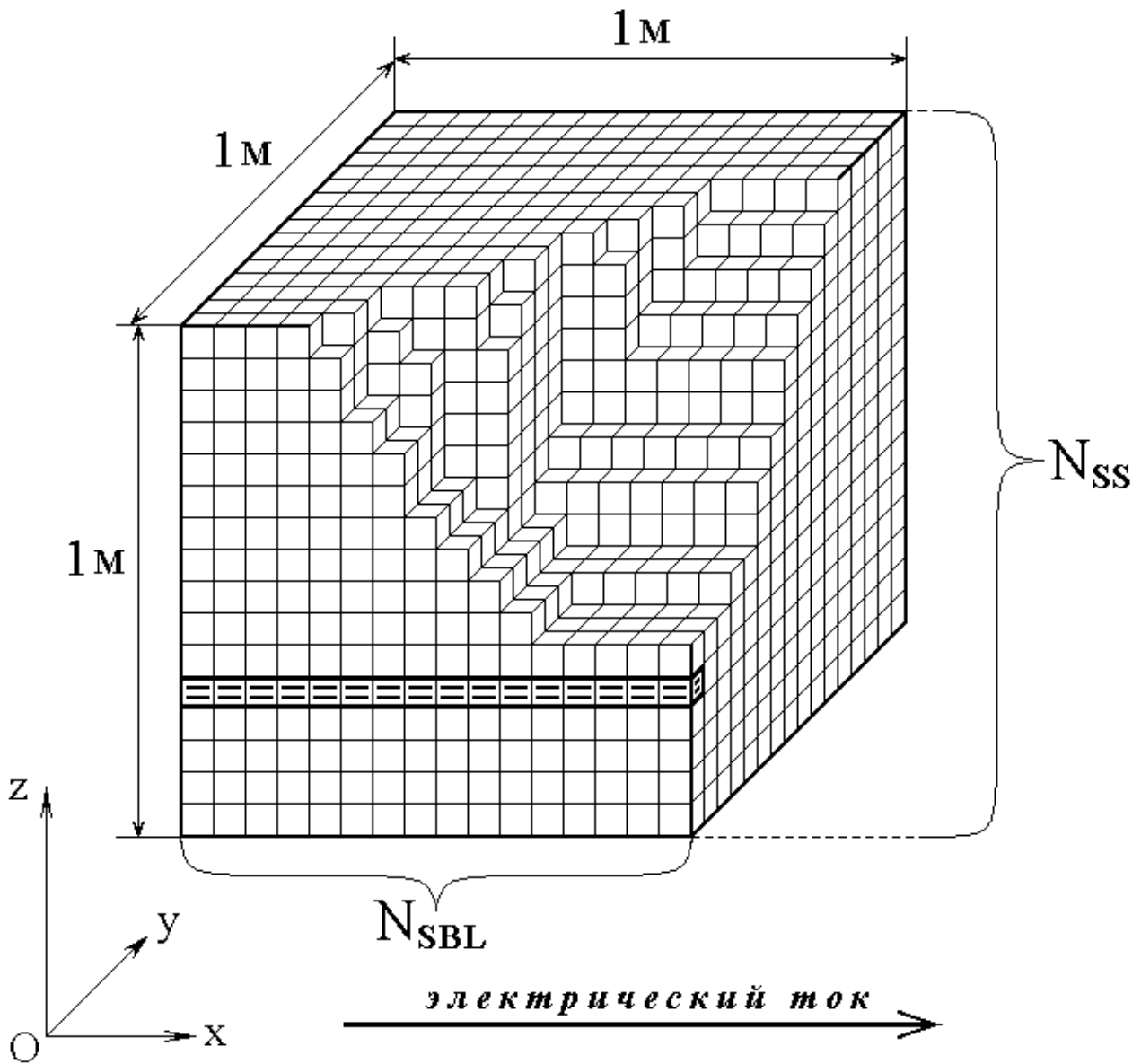


Рис.13. Схема определения удельных параметров материала. Масштаб по осям условный. Обозначения приведены в тексте.

В объеме  $1 \text{ м}^3$  такие трубки соединены параллельно. Их полное число на поперечном сечении в  $1 \text{ м}^2$  равно:

$$N_{SS} = \frac{10^9 \cdot 10^9}{5 \cdot 5} = 4 \cdot 10^{16}. \quad (45)$$

Параллельное сопротивление трубок обеспечивает их общее сопротивление в виде:

$$R_{SS} = \frac{R_{SBL}}{N_{SS}} = \frac{R_{SB} \cdot N_{SBL}}{N_{SS}} = 5 \cdot 10^{-9} \cdot R_{SB}. \quad (46)$$



Согласно общему определению [44, стр.77, 45, стр.137, 46, стр..176], полученная здесь величина  $R_{SS}$  представляет собой удельное сопротивление шунгита  $\rho_S$ , так что:

$$\rho_S = 5 \cdot 10^{-9} \cdot R_{SB}. \quad (47)$$

Удельная проводимость при этом принимает вид:

$$\sigma_S = \frac{1}{\rho_S} = \frac{2 \cdot 10^8}{R_{SB}}, \quad (48)$$

где  $R_{SB}$  определяется формулой (42).

Рассмотрим теперь, как полученное удельное сопротивление и проводимость зависят от параметров структуры на наноуровне. Поскольку продольное  $\rho_{GL}$  и поперечное  $\rho_{GN}$  сопротивления слоя графена известны из независимых экспериментов [39, 40], будем варьировать только сопротивления промежутков между слоями  $\rho_B$  и пачками  $\rho_D$ .

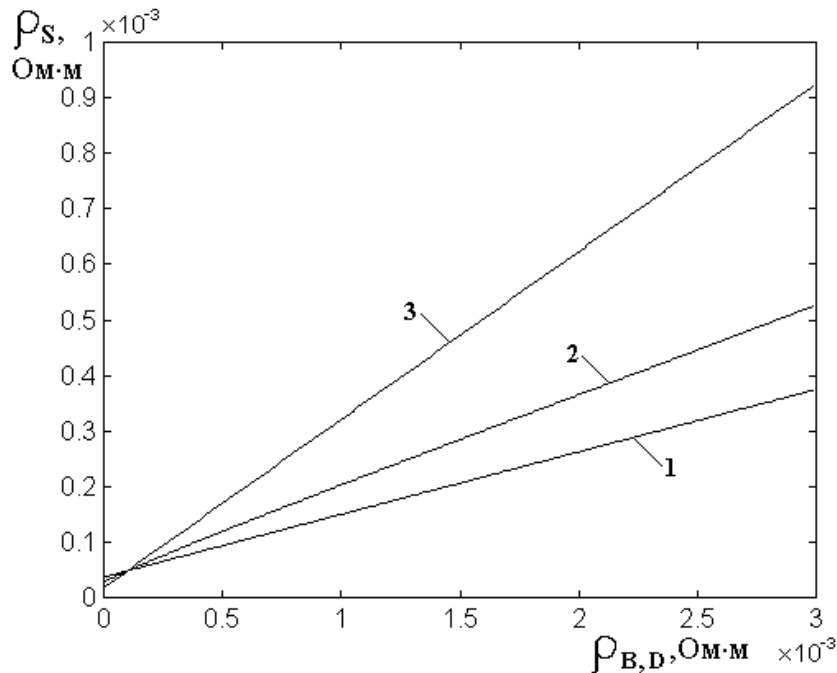


Рис.14. Зависимость удельного сопротивления материала в целом от удельных сопротивлений промежутков между слоями и пачками.

Геометрические параметры, а также  $\rho_{GL}$  и  $\rho_{GN}$  – те же, что на рис.10 и рис.11. Электрические параметры: 1 –  $\rho_D = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ,  $\rho_B$  – меняется; 2 –  $\rho_B = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ,  $\rho_D$  – меняется; 3 –  $\rho_D = \rho_B$  – меняются одновременно.

На рис.14 показаны зависимости удельного сопротивления материала в целом от удельных сопротивлений промежутков между слоями и пачками. Кривая 1 соответствует изменению сопротивления между слоями при сохранении сопротивления между пачками постоянным. Кривая 2 соответствует изменению сопротивления между пачками при постоянном сопротивлении между слоями. Кривая 3 – одновременному изменению сопротивлений между слоями и пачками, причем оба они положены между собой равными.

Можно видеть, что все зависимости представляют собой прямые линии, причем, по мере увеличения тех и других сопротивлений общее удельное сопротивление также увеличивается. Слабее всего сказывается изменение сопротивления промежутка между слоями (кривая 1). Причиной такого малого влияния является тот факт, что сопротивление блока определяется в первую очередь сопротивлениями промежутков между пачками (раздел 13). Это же обстоятельство является причиной того, что кривая 2, соответствующая изменению сопротивлений между пачками, проходит выше кривой 1, соответствующей изменению сопротивлений только между слоями. Наиболее сильную зависимость (кривая 3) дает одновременное изменение сопротивлений промежутков между слоями и пачками, так как в этом случае влияния обоих факторов складываются.

В практике создания экранов из шунгита в качестве рабочего параметра обычно используется не удельное сопротивление, а удельная проводимость. Зависимости, полученные путем пересчета сопротивления в проводимость в соответствии с формулой (48), показаны на рис.15. Здесь нумерация кривых и их параметры сохранены теми же, что на рис.14. Поскольку зависимости на рис.14 – прямые линии, то здесь соответствующие кривые носят характер обратной пропорциональности.

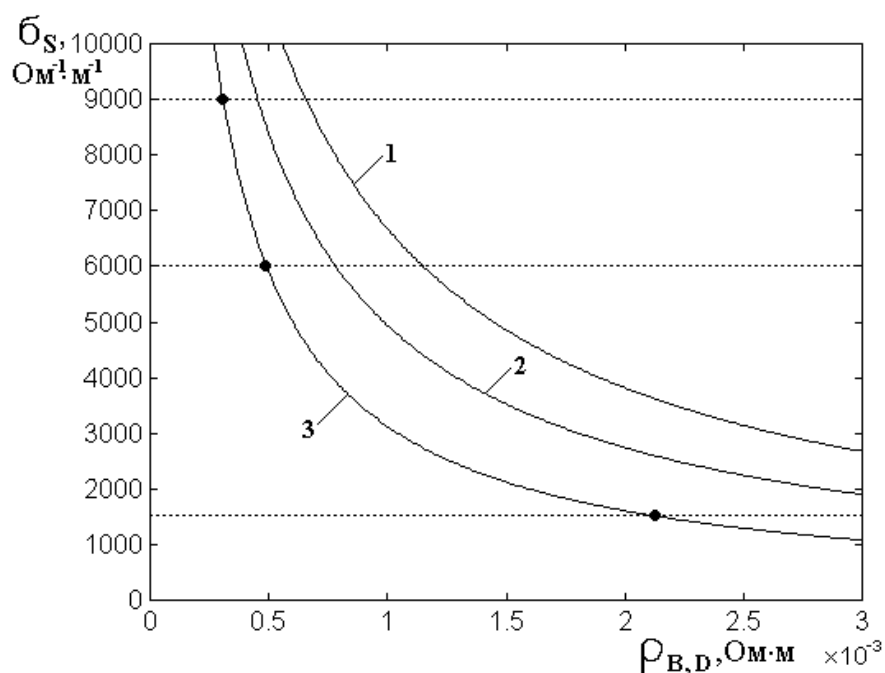


Рис.15. Зависимость удельной проводимости материала в целом от удельных сопротивлений промежутков между слоями и пачками.

Геометрические параметры, а также  $\rho_{GL}$  и  $\rho_{GN}$  – те же, что на рис.14.

Электрические параметры: 1 –  $\rho_D = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$ ,  $\rho_B$  – меняется;

2 –  $\rho_B = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$ ,  $\rho_D$  – меняется; 3 –  $\rho_D = \rho_B$  – меняются одновременно.

Из рисунка можно видеть, что наиболее сильную зависимость (кривая 3) обеспечивает одновременное изменение сопротивлений промежутков между слоями и пачками. Изменение сопротивлений только между пачками (кривая 2) сказывается слабее, а между слоями (кривая 1) – еще меньше. Горизонтальные точечные линии соответствуют удельным проводимостям шунгита из различных месторождений:  $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$  (Нигозеро),  $6000 \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$ ,  $9000 \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$  (Максово, Шуньга). Точки – отмечают пересечение горизонтальных линий с наиболее характерной кривой 3, соответствующей одновременному изменению сопротивлений промежутков между слоями и пачками. Так, проводимость  $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$  соответствует удельному сопротивлению промежутков  $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом м}$ , проводимость  $6000 \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$  соответствует сопротивлению  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом м}$ , проводимость  $9000 \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$  –  $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом м}$ . Эти величины имеют тот же порядок, что и поперечное сопротивление слоя графена ( $10^{-4} \text{ Ом м}$ ), так что можно полагать, что полученные значения являются достаточно

правдоподобными.

## 16. Некоторые практические замечания

Главным практическим результатом проделанной работы можно считать вполне определенную возможность расчета электрических параметров шунгита, структура которого имеет весьма сложный характер. Применение электронной микроскопии с контурной обработкой и последующей бинарной дискретизацией полученных карт позволяет выделить размер характерного блока, позволяющего рассчитать электрические параметры структуры в целом на основе анализа параметров такого блока. То есть на кажущуюся хаотичность распределения углерода удается навести порядок, позволяющий рассчитать параметры природного материала достаточно простыми средствами.

Другим практическим применением полученных результатов является возможность получения информации о параметрах материала на микроуровне. С практической стороны, кривые, приведенные на рис.15, можно рассматривать как инструмент для определения или, во всяком случае, оценки сопротивлений промежутков между слоями и пачками. При этом геометрические параметры должны определяться из контурной обработки карт, полученных методом электронной микроскопии, а параметры слоя графена можно полагать уже известными из независимых экспериментов. Следует учитывать однако, что полученные таким путем значения сопротивлений промежутков являются усредненными по достаточно большой площади, так что необходимые пределы допустимой ошибки должны быть получены из статистической обработки соответствующих контурных карт.

Нельзя забывать также, что весь расчет проделан с применением модели трубок тока, однако вследствие однородности распределения углерода в масштабе характерного размера среднестатистического блока (то есть повторяемости параметров блока при его локализации в любом месте рассматриваемой структуры), такие трубки в значительной степени будут прямыми, так что применение модели трубок можно полагать достаточно допустимым.

## Заключение

Работа посвящена определению электрической проводимости углеродной составляющей графеносодержащего шунгита на основе статистической обработки бинарных карт, полученных методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии.

Основные результаты работы сводятся к следующему.

Выполнен сравнительный анализ удельной проводимости образцов шунгита с содержанием углерода от 93% до 97%, полученных из различных месторождений. Отмечено, что удельная проводимость, несмотря на практически одинаковое содержание углерода, может меняться от  $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  до  $9000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . В качестве причины столь сильного различия выдвинуто предположение о решающей роли структурного состояния углеродной компоненты шунгита на наноуровне, в связи с чем поставлена задача определения проводимости этой компоненты на основе анализа карт распределения углерода, получаемых методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии.

Для исходной карты распределения углерода предложена методика построения контурной карты, с последующим преобразованием ее в бинарную карту, представляющую собой сетку из квадратных ячеек черного и белого цвета, соответствующих наблюдению составляющих углерод слоев графена с высокой или низкой контрастностью.

Выполнен статистический анализ повторяемости структуры бинарной карты в рамках выделяемой области квадратной формы. Показано, что относительная концентрация клеток того и другого цвета в выделяемой области по мере увеличения ее размера стремится к постоянной величине, а по мере уменьшения испытывает разброс тем более сильный, чем величина области меньше. Выявлен минимальный размер области, для которого отклонение относительной концентрации клеток одного цвета от постоянного значения такой концентрации составляет не более 20%. Этот размер принят за плоскостную характеристику среднестатистического блока, относительные

свойства которого, в первую очередь концентрация клеток одного цвета, повторяют относительные свойства структуры в целом.

Исходя из условия изотропности углеродной составляющей шунгита, сформирована пространственная модель симметричного по трем осям кубического среднестатистического блока, состоящего из кубических ячеек того и другого цвета. Высказано предположение, что два вида ячеек среднестатистического блока соответствуют двум характеристикам проводимости углерода, а именно: черные ячейки соответствуют хорошей проводимости, а белые – плохой. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что черные ячейки соответствуют тем областям исходной электронно-микроскопической карты, где составляющие углерод графеновые пачки наблюдаются наиболее отчетливо, тогда как белые ячейки соответствуют тем областям исходной карты, где четко выраженная структура графеновых пачек отсутствует.

Относительно направления электрического тока, протекающего в плоскости карты, предложены два варианта ориентации составляющих структуру блока графеновых пачек. Так, черные, хорошо проводящие ячейки, отождествлены с графеновыми пачками, ориентированными таким образом, что ток течет вдоль слоев графена, то есть в отношении проводимости они являются выгодными, а белые, плохо проводящие ячейки – также с графеновыми пачками, но ориентированными таким образом, что ток течет поперек слоев графена, то есть в отношении проводимости эти ячейки являются невыгодными.

Для анализа проводимости среднестатистического блока предложено использовать модель трубок тока. Из полной структуры блока выделены трубки тока двух типов, соответствующие различным вариантам чередования черных и белых ячеек: к первому типу отнесены трубки с преобладанием черных ячеек, ко второму – с преобладанием белых. Структура полученных трубок отождествлена с набором из выгодно и невыгодно ориентированных графеновых пачек.

Отмечено, что из независимых экспериментов известны сопротивления слоя графена вдоль и поперек его плоскости, причем различие между этими сопротивлениями составляет около трех порядков. На основе известных сопротивлений слоя графена, рассчитаны сопротивления пачек выгодной и невыгодной ориентации. С использованием полученных сопротивлений пачек определены сопротивления трубок обоих типов. Показано, что основную роль в формировании сопротивлений трубок играют не хорошо проводящие слои графена, а плохо проводящие промежутки между слоями графена и графеновыми пачками. Отмечено, что из-за преобладающей роли промежутков различие между сопротивлениями трубок двух типов не превышает одного порядка, то есть на два порядка меньше различия между продольным и поперечным сопротивлениями слоя графена.

С использованием полученных сопротивлений трубок определено сопротивление среднестатистического блока, в котором трубки обоих типов соединены параллельно. Показано, что сопротивления трубок и блока в целом прямо пропорциональны сопротивлениям промежутков между трубками и пачками.

На основе сопротивления среднестатистического блока получено удельное сопротивление, а также обратно пропорциональная такому сопротивлению удельная проводимость углеродной составляющей шунгита. Показано, что определяющим параметром как сопротивления, так и проводимости является удельное сопротивление промежутка между слоями графена и графеновыми пачками. При этом сопротивление блока получается прямо пропорциональным, а проводимость обратно пропорциональной величине этого сопротивления.

Выполнено сравнение полученной удельной проводимости с наблюдаемыми в эксперименте удельными проводимостями шунгита из различных месторождений. Показано, что условие согласования рассчитанных проводимостей с экспериментальными значениями позволяет оценить удельное

сопротивление промежутков между слоями и пачками, которое получается близким к удельному сопротивлению слоя графена поперек его плоскости.

Приведены некоторые практические замечания и отмечены недостатки, а также пути необходимого совершенствования предложенной модели.

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. Виноградов А.П. *Электродинамика композитных материалов*. Москва, УРСС. 2001.
5. Вендик И.Б., Вендик О.Г. Метаматериалы и их применение в технике сверхвысоких частот. *ЖТФ*. 2013. Т.83. №1. С.3-28.
6. 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.
7. Халиуллин Д.Я. *Электродинамические свойства тонких бианизотропных слоев*. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург. 1998.



8. Третьяков С.А. Электродинамика сложных сред: киральные, биизотропные и некоторые бианизотропные материалы (обзор). *РЭ*. 1994. Т.39. №10. С.1457-1470.
9. 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.
10. Родионов В.В. *Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами*. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Курск. 2014.
11. Кузьменко А.П., Родионов В.В., Харсеев В.А. Гиперфуллереновые углеродные нанообразования как порошковый наполнитель для поглощения СВЧ-излучения. *Нанотехника*. 2013. No.4. Выпуск 36. С.35-36.
12. Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Emelyanov S.G., Chervyakov L.M., Dobromyslov M.V. 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.
13. Бойправ О.В., Айад Х.А.Э., Лыньков Л.М. Радиоэкранирующие свойства никельсодержащего активированного угля. *ПЖТФ*. 2019. Т.45. №12. С.52-54.
14. Борисов П.А. *Карельские шунгиты*. Петрозаводск, Карелия. 1956.
15. Филиппов М.М. *Шунгитоносные породы Онежской структуры*. Петрозаводск, Карельский НЦ РАН. 2002.
16. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. (ред.). *Шунгиты – новое углеродистое сырье*. Петрозаводск: Карелия. 1984.
17. Филиппов М.М., Медведев П.П., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии. *Литология и полезные ископаемые*. 1998. №3. С.323-332.
18. 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.

19. Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита. *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки.* Новополоцк, ПГУ. 2012. №4. С.103-108.
20. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. *ПЖТФ.* 2009. Т.35. №9. С.44-48.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. Голубев Е.А., Антонец И.В., Щеглов В.И. *Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов.* Сыктывкар: Изд.СыктГУ. 2017.
25. Павлов Л.П. *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов.* Москва, Высшая школа. 1987.
26. Антонец И.В., Котов Л.Н., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость аморфных наногранулированных пленок в диапазоне сверхвысоких частот. *ПЖТФ.* 2014. Т.40. №14. С.1-6.
27. Власов В.С., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Особенности формирования статической и динамической проводимости композиционной

- пленки, содержащей наногранулы металла в диэлектрической матрице. *РЭ*. 2014. Т.59. №9. С.882-896.
28. Антонец И.В., Котов Л.Н., Кирпичёва О.А., Голубев Е.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Статическая и динамическая проводимость аморфных наногранулированных композитов «металл-диэлектрик». *РЭ*. 2015. Т.60. №8. С.839-850.
29. Антонец И.В., Власов В.С., Котов Л.Н., Кирпичёва О.А., Голубев Е.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Статическая и динамическая проводимость наногранулированных пленок «металл-диэлектрик». *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2016. №5. <http://jre.cplire.ru/jre/may16/10/text.pdf>.
30. Антонец И.В., Котов Л.Н., Кирпичёва О.А., Голубев Е.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Механизм динамической проводимости аморфных наногранулированных пленок «металл-диэлектрик» в диапазоне сверхвысоких частот. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2014. №4. <http://jre.cplire.ru/jre/apr14/12/text.pdf>.
31. Антонец И.В., Котов Л.Н., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость наногранулированных пленок «металл-диэлектрик» в диапазоне сверхвысоких частот. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2018. №5. <http://jre.cplire.ru/jre/may18/2/text.pdf>.
32. 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.
33. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Влияние структурных параметров шунгита на его электропроводящие свойства. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2017. №5. <http://jre.cplire.ru/jre/may17/11/text.pdf>.

34. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Модельное представление микроструктуры, проводимости и СВЧ свойств графеносодержащего шунгита. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2017. №9. <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf>.
35. 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>.
36. 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. <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/6/text.pdf>.
37. 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. <http://jre.cplire.ru/jre/sep18/1/text.pdf>.
38. 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. <http://jre.cplire.ru/jre/mar20/7/text.pdf>.
39. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене. *УФН*. 2008. Т.178. №7. С.776-780.
40. 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.
41. Голованов О.С., 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.

42. Макеева Г.С., Голованов О.А. *Математическое моделирование электронноуправляемых устройств терагерцового диапазона на основе графена и углеродных нанотрубок*. Пенза, Изд. ПГУ. 2018.
43. Макеева Г.С., Голованов О.С., Ринкевич А.Б. Вероятностная модель и электродинамический анализ резонансного взаимодействия электромагнитных волн с 3D-магнитными нанокompозитами. *РЭ*. 2014. Т.59. №2. С.152-158.
44. Чертов А.Г. *Единицы физических величин*. Москва, Высшая школа. 1977.
45. Калашников С.Г. *Электричество*. Москва, Наука. 1964.
46. Сивухин Д.В. *Общий курс физики. Т.3. Электричество*. Москва, Наука. 1977.

**Для цитирования:**

Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Определение электрической проводимости графеносодержащего шунгита с использованием высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2021. №3. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.3.9>

**ДАННЫЕ СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ:**

**Investigation of electrical conductivity of graphene-contained shungite using the high-resolution scanning electron microscopy**

**I.V.Antonets<sup>1</sup>, E.A.Golubev<sup>2</sup>, V.G.Shavrov<sup>3</sup>, V.I.Shcheglov<sup>3</sup>**

**<sup>1</sup> Syktyvkar State University, Syktyvkar, Russia**

**<sup>2</sup> Geology Institute Komy SC UrD RAS, Syktyvkar, Russia**

**<sup>3</sup> Institute of Radio Engineering and Electronics RAS, Moscow, Russia**

**References**

1. Lutsev L.V., Nikolaichuk G.A., Petrov V.V., Yakovlev S.V. Multipurpose radio-absorbing materials on the basis of magnetic nanostructure: obtaining, properties, application]. *Nano-tehnika* [Nano-engineering]. 2008. No.10. P.37-43. (In Russian)
2. Kazantseva N.E., Ryvkina N.G., Chmutin I.A. Promising materials for microwave absorbers. *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2003. Vol.48. Np.2. P.173-184.
3. Ostrovsky O.S., Odarenko E.N., Shmatko A.A. Protective screens and absorbers of electromagnetic waves. *Fizicheskaya injeneriya poverhnosti* [Physical engineering of surface]. 2003. Vol.1. No.2. P.161-172. (In Russian)
4. Vinogradov A.P. *Elektrodinamika kompozitnykh materialov* [Electrodynamics of composite materials]. Moscow, URSS Publ. 2001. (In Russian)
5. Vendik I.B., Vendik O.G. Meta-materials ant its application in microwave engineering. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2013. Vol.83. No.1. P.3-28. (In Russian)
6. 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.
7. Haliullin D.Ya. *Elektrodinamicheskiye svoystva tonkikh bianizotropnykh sloyev*. [Electrodynamic properties of thin bi-anizotropy layers]. PhD thesis. Sankt-Petersburg. 1998. (In Russian)
8. Tretyakov S.A. Electrodynamics of composite media: khiral, bi-izotropic and some bi-anizotropic materials (review). *Journal of Communications Technology and Electronics*. 1994. Vol.39. No.10. P.1457.
9. Antonov A.S., Panina L.V., Sarichev A.K. High-frequency magnetic permeability of composite materials containing the carbon-iron. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 1989. Vol.59. No.6. P.88-94. (In Russian)
10. Rodionov V.V. *Mehanizmi vzaimodeystviya SVCh izlucheniya s nanostrukturirovannimi uglerodsodershashchimi materialami*. [The mechanisms

of interaction of VHF-radiation with nanostructured carbon-contained materials].

PhD thesis. Kursk. 2014. (In Russian)

11. Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Kharseev V.A. Hyperfullerene carbon nane structures as a powder fill for absorption of microwave radiation. *Nano-tehnika* [Nano-engineering]. 2013. No.4. P.35-36. (In Russian)
12. 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.
13. Boiprav O.V., Ayad H.A.E., Lynkov L.M. Radioshielding properties of nickel-containing activated carbon. *Technical Physics Letters*. 2019. Vol.45. No.12. P.635-637.
14. Borisov P.A. *Karelskie shungite*. [Karelian shungites]. Petrozavodsk, Karelia Publ. 1956. (In Russian)
15. Philippov M.M. *Shungiteonosnie porodi onegskoi structure*. [Shungite-containing rocks of Onega structure]. Petrozavodsk, Karelian SC RAS. 2002. (In Russian)
16. Sokolov V.A., Kalinin Yu.K., Gukkiev E.F. *Shungity – novoye uglerodistoye sirye* [Shungites – new carbon raw material]. Petrozavodsk, Karelia Publ. 1984. 176 p. (In Russian)
17. Philippov M.M., Medvedev P.P., Romashkin A.E. About nature of South Karelia shungites. *Litologia i poleznie iskopaemie* [Lithology and useful minerals]. 1998. No.3. P.323-332. (In Russian)
18. Moshnikov I.A., Kovalevsky V.V., Lazareva T.N., Petrov A.V. The shungite rocks employment in the creation of radio-screening composite materials. *Materials of the conference “Geodynamics, magmatizm, sedimentogenes and minerageniya of north-west of Russia”*. Petrozavodsk, Geilological institute of KarSC RAS. 2007. P.272-274. (In Russian)
19. Linkov L.M., Makhmud M.Sh., Krysh-topova E.A. The electromagnetic radiation screens on basis of powder-like shungite. *Bulletin of Polotsk State Uuniversity*.

- Series C. Main sciences.* Novopolotsk, Polotsk State University. 2012. No.4. P.103-108. (In Russian)
20. Linkov L.M., Borbotko T.V., Krysh-topova E.A. The radio-absorption properties of nickel-containing powdery shungite. *Technical Physics Letters*. 2009. V.35. №9. P.44-48. (In Russian).
21. Linkov L.M., Borbotko T.V., Krysh-topova E.A. Microwave and optic properties of multi-functional screens of electromagnetic radiation on the basis of powder-like shungite. *Book of papers of 4-th international conference "Modern methods and technologies of creation and processing of materials"*. Belarus. Minsk. 2009. P.23-25.
22. 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.
23. 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.
24. Golubev Ye.A., Antonets I.V., Shcheglov V.I. *Model'nyye predstavleniya mikrostruktury, elektroprovodyashchikh i SVCH-svoystv shungitov* [Model presentation of microstructure, electroconductivity and microwave properties of shungite]. Syktyvkar, Syktyvkar State University. 2017. (In Russian)
25. Pavlov L.P. *Metody izmereniya parametrov poluprovodnikovyykh materialov*. [Methods of semiconductor materials parameters measuring]. Moscow, Vysshaya shkola Publ. 1987. (In Russian)
26. Antonets I.V., Kotov L.N., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Dynamic conductivity of amorphous nano-granulated films in microwave frequencies. *Technical Physics Letters*. 2014. Vol.40. No.14. P.1.
27. Vlasov V.S., Kotov L.N., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Particularity of static and dynamic conductivity forming in composite film containing of metal nano-granules in dielectric matrix. *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2014. Vol.59. No.9. P.882.



28. Antonets I.V., Kotov L.N., Kirpicheva O.A., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Static and dynamic conductivity of amorphous nano-granulated composites “metal-dielectric”. *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2015. Vol.60. No.8. P.839.
29. Antonets I.V., Vlasov V.S., Kotov L.N., Kirpicheva O.A., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Static and dynamic conductivity of nano-granulated films “metal-dielectric”. *Zhurnal radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2016. No.5. Available at: <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf> (In Russian)
30. Antonets I.V., Kotov L.N., Kirpicheva O.A., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Dynamic conductivity mechanism in amorphous nanogranulated “metal-dielectric” films in microwave frequencies. *Zhurnal radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2016. No.5. Available at: <http://jre.cplire.ru/jre/apr14/12/text.pdf>.
31. Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Dynamic conductivity of nanogranulated films “metal-dielectric” on the microwave frequencies. *Zhurnal radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2018. No.5. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.5.2>
32. Sheka E.F., Golubev E.A. About technical graphene – restored oxide of graphene and its natural analog – shungite. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2016. Vol.86. No.7. P.74.
33. Antonets I.V., Golubev E.A., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Influence of shungite structure parameters on its electro-conductivity properties. *Zhurnal radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2017. No.5. Available at: <http://jre.cplire.ru/jre/may17/11/text.pdf>.
34. Antonets I.V., Golubev E.A., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. The model presentation of microstructure, conductivity and microwave properties of graphene-containing shungite. *Zhurnal radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2018. No.5. Available at: <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf>.

35. Antonets I.V., Golubev E.A., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Investigation of structure and electrical properties of graphene-containing shungite by data of electro-force spectroscopy. Part 1. Concentration of carbon. *Zhurnal radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2018. No.8. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.8.5>
36. Antonets I.V., Golubev E.A., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Investigation of structure and electrical properties of graphene-containing shungite by data of electro-force spectroscopy. Part 2. Discretization of structure. *Zhurnal radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2018. №8. Available at: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.8.6>
37. Antonets I.V., Golubev E.A., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Investigation of structure and electrical properties of graphene-containing shungite by data of electro-force spectroscopy. Part 3. Integral conductivity. *Zhurnal radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2018. №9. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2018.9.1>.
38. Antonets I.V., Golubev E.A., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Presentation of electrical conductivity of graphene-containing shungite on the basis of current tubes model. *Zhurnal radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2020. №3. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.3.7>.
39. Morosov S.V., Novoselov K.S., Geim A.K. Electron transport in graphene. *Phys. Usp.* 2008. Vol.51. No.7. P.744-748.
40. 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.
41. Golovanov O.A., Makeeva G.S., Rinkevich A.B. Interaction of terahertz electromagnetic waves with periodic gratings of graphene micro- and nanoribbons. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2016. Vol.61. No.2. P.274-282.
42. Makeeva G.S., Golovanov O.A. *Matematicheskoye modelirovaniye elektronoupravlyayemykh ustroystv teragertsovogo diapazona na osnove grafena i uglerodnykh nanotrubok* [Mathematical simulation of electron-guided designs of

thera-cycle frequency range on the basis of graphene and carbon nano-tubes].

Penza, Penza State University. 2018. (In Russian)

43. Makeeva G.S., Golovanov O.A., Rinkevich A.B. A probabilistic model and electrodynamic analysis of the resonance interaction of electromagnetic waves with magnetic 3D nanocomposites. *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2014. Vol.59. No.2. P.139-144.

44. Chertov A.G. *Yedinitsey fizicheskikh velichin* [Units of physical values]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ. 1977. (In Russian)

45. Kalashnikov S.G. *Elektrichestvo* [Electricity]. Moscow, Nauka Publ. 1964. (In Russian)

46. Sivukhin D.V. *Obshchiy kurs fiziki. T.3. Elektrichestvo* [General Course of Physics. Vol.3. Electricity]. Moscow, Nauka Publ. 1977. (In Russian)

**For citation:**

Antonets I.V., Golubev E.A., Shavrov V.G., Shcheglov V.I. Investigation of electrical conductivity of graphene-contained shungite using the high-resolution scanning electron microscopy. *Zhurnal Radioelektroniki* [Journal of Radio Electronics]. 2021. No.3. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.3.9> (In Russian)