

УДК 537.874; 537.624

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ШУНГИТА НА ЕГО ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

И. В. Антонец¹, Е. А. Голубев², В. Г. Шавров³, В. И. Щеглов³

¹ Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина,
167001, Сыктывкар, Октябрьский пр-т, 55

² Институт геологии Коми НЦ Уро РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

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

Статья поступила в редакцию 19 мая 2017 г.

Аннотация. Рассмотрено соотношение между структурными параметрами шунгита и его электропроводностью. Структура расположения углеродных областей на микроуровне исследовалась методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии. Содержание углерода в образце определялось как весовое (в масс.%) методом кулонометрического титрования. Результатом исследования являлись две вещи: 1 – элементная карта распределения проводимости по поверхности образца, 2 – удельная проводимость образца шунгита в целом. Динамическая проводимость определялась по отражению и прохождению СВЧ сигнала (по мощности) в диапазоне частот от 8 до 70 ГГц. Статическая проводимость измерялась контактным методом. Образцы были выполнены в виде полированных пластин из шунгита толщиной 20-50 мкм, площадью до 2-3 квадратных сантиметров. Концентрация углерода в образцах составляла от 3% до 95%. На основе анализа элементных карт распределения углерода построены две модели интегральной проводимости шунгита: «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью». Обе модели основаны на анализе наблюдаемой в эксперименте зависимости статической и динамической проводимости шунгита от содержания углерода. Согласно модели «кубики с перколяцией» при малом содержании углерода (менее 40%) обе проводимости шунгита отсутствуют. При среднем содержании углерода около 40%-50%

проводимость резко увеличивается. При большом содержании углерода (выше 50%) проводимость остается высокой и не меняется. Согласно этой модели структура шунгита представляет собой совокупность проводящих островков, которые по мере увеличения содержания углерода смыкаются друг с другом. При этом происходит перколяция структуры и проводимость резко увеличивается. Согласно модели «песок с жидкостью» даже при крайне малом содержании углерода (до 3%), статическая проводимость шунгита не исчезает. По мере увеличения содержания углерода проводимость постепенно увеличивается без заметных скачков. Увеличение проводимости происходит по линейному закону. Такой рост проводимости наблюдается на всех исследованных образцах до весьма высокого содержания углерода (95%). Вследствие значительного разнообразия структуры шунгитов в настоящей работе была предложена ее классификация, основанная на геометрических параметрах. Эта классификация включает шесть классов. Класс №0. Углерод полностью отсутствует. Образец состоит из сплошного кварца. Класс №1. Имеются небольшие островки углерода в кварцевой матрице. Класс №2. Имеются тонкие короткие углеродные ленты. Связь между лентами отсутствует. Класс № 3. Имеются тонкие длинные углеродные ленты, связанные настолько, что проходят через весь образец. Класс №4. Углеродные ленты очень толстые. Кварц представляет собой небольшие островки в углеродной матрице. Класс №5. Углерод занимает весь объем, кварц отсутствует. Выполнено сравнение применимости предложенных моделей и классификации с реальными образцами шунгита, обладающими сложной внутренней структурой.

Ключевые слова: электрическая проводимость, шунгит, композитная среда.

Abstract. The correlation between structure of shungite and its electro-conductivity is investigated. The structure of carbon regions arrangement on microscopic level is investigated by raster (scan) electron microscope method. The carbon concentration is defined as weight (in mass %) by coulomb-metric titration method. There were two of investigation: 1 – the conductivity distribution on specimen surface element card, 2

– the specific conductivity of shungite specimen as a whole. The dynamical conductivity was defined from reflection and propagation of microwave signal (in power) from 8 to 70 GHz. The static conductivity was measured by contact method. The specimens were made as polished shungite plates of 20-50 mkm thickness and 2-3 square centimeter in area. The weight conducting carbon concentration in specimens was from 3% to 95%. By analysis of carbon distribution element cards two models of shungite integral conductivity is constructed: “cubes with percolation” and “sand with liquid”. Both of these models are based on observed in experiment dependence of static and dynamic conductivity of shungite from carbon concentration. In conformity with model “cubes with percolation” by the small carbon concentration (less than 40%) the both conductivities are absent. By the middle concentration (about 40%-50%) the conductivity is sharp increased. By the large concentration (more than 50%) the conductivity is large and invariable. In connection with this model the shungite structure is the total combination of conducted islands which connects each other when the carbon concentration is increased. In this case the percolation of structure take place and conductivity is sharp increased. In conformity with model “sand with liquid” also by very small carbon concentration (down to 3%) the static conductivity of shungite is not disappeared. When the carbon concentration is increased the shungite conductivity slowly increased without visible changes. The increasing of conductivity occurs by linear law. This increasing of conductivity takes place in all investigated specimens to very large carbon concentration (to 95%). In connection with very large variety of shungite structure forms in this paper the new classification based on its geometrical parameters is proposed. This classification consist of six classes. Class №0. Carbon is absent. The specimen consists of quarts. Class №1. The little carbon islands take place in quarts matrix. Class №2. The thin short carbon ribbons take place. The connection between ribbons is absent. Class №3. The thin long carbon ribbons take place. These ribbons pass through whole specimen. The connection between ribbons take place. Class №4. The carbon ribbons are very thick. Quarts is the small islands in carbon matrix. Class №5. Carbon occupies the whole volume. Quarts is absent. It

is made the comparison of proposed models and classification with real shungite samples having complex interior structure.

Key words: electro-conductivity, shungite, composite medium.

Введение

Одной из важнейших задач электро- и радиотехники является создание планарных структур, надежно экранирующих электромагнитное излучение [1-4]. Весьма перспективным материалом для таких структур является природный минерал шунгит, обладающий высокой экранирующей способностью в сочетании с низкой стоимостью [5,6].

Шунгит представляет собой докембрийскую горную породу, занимающую промежуточное положение между графитом и антрацитом [7-12]. За проводящую способность шунгита отвечают графеновые пачки, собирающиеся в более крупные глобулы, далее образующие крупные проводящие слои между непроводящими включениями, состоящими, как правило, из кварца [13-16]. При этом интегральную проводимость шунгита в целом определяют два фактора: количественное содержание проводящего углерода и его пространственное распределение между непроводящими областями.

Связь между содержанием углерода и проводимостью шунгита в целом исследовалась в ряде работ, частично обобщенных, например в [9]. С другой стороны, известно, что структурные особенности расположения графеновых пачек, в том числе их ориентация, могут оказывать на проводимость графеносодержащей структуры весьма сильное влияние [17]. Однако такие обусловленные структурой свойства шунгита исследованы недостаточно, в первую очередь из-за сложности самой структуры, имеющей близкий к хаотическому пространственный характер, что затрудняет построение адекватной модели.

Настоящая работа посвящена более подробному исследованию структуры шунгита применительно к его проводимости, как статической, так и динамической.

1. Методика измерений

Структура расположения углеродных областей на микроуровне исследовалась методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии [18] с использованием энергодисперсионного элементного анализа [19]. Содержание углерода в образце определялось как весовое (в масс.%) на экспресс-анализаторе методом кулонометрического титрования [19].

Результатом исследования являлись две вещи: элементная карта распределения проводимости по поверхности образца (снятая по сопротивлению растекания) и удельная проводимость образца шунгита в целом. Элементная карта являлась отображением распределения углерода по поверхности образца, а удельная проводимость отражала влияние как общего содержания, так и пространственного распределения углерода.

Динамическая проводимость определялась по отражению и прохождению СВЧ сигнала (по мощности) в диапазоне частот от 8 до 70 ГГц по методике, описанной в работах [20,21]. Статическая проводимость измерялась контактным методом, описанным в работах [20-22].

Образцы были выполнены в виде полированных пластин из шунгита толщиной 20-50 мкм, площадью до 2-3 квадратных сантиметров, наклеенных на стеклянные пластинки толщиной 1 мм. Весовая концентрация проводящего углерода в образцах составляла от 3% до 95%.

2. Общая характеристика распределения углерода

В связи с высокой сложностью структуры шунгита, рассмотрим сначала некоторые общие ее характеристики. Из эксперимента можно уверенно получить два параметра:

- 1) объемную концентрацию проводящих областей;
- 2) удельную проводимость материала образца в целом.

При этом концентрация более или менее достоверна только в усредненном виде, то есть для образца, содержащего значительное количество тех и других областей (то есть как бы усредненная по объему). Проводимость также определяется только для достаточно большого объема образца.

То и другое определяется с определенной статистической точностью, но можно полагать, что предельные границы определяются все же более или менее достоверно.

Есть и еще одна группа данных, относящихся к микроскопической структуре образцов:

1) структура образца дискретна, то есть проводящие и диэлектрические области перемежаются местами;

2) размеры и форма тех и других областей сильно различаются;

3) обобщение результатов по большому количеству областей позволяет определить средние размеры тех и других с большой статистической погрешностью;

4) эти средние размеры для различных образцов различны, причем отличаются до нескольких раз.

После таких общих замечаний перейдем к анализу элементных карт распределения углерода.

3. Карты распределения углерода

Типичные элементные карты пространственного распределения углерода в некоторых исследованных образцах при различном его содержании показаны на рис.1.

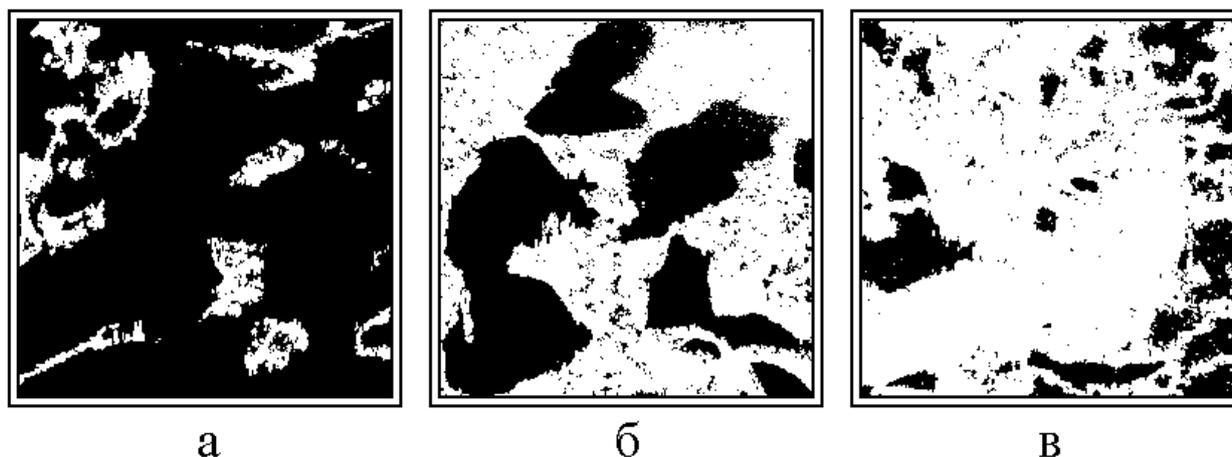


Рис.1. Карты пространственного распределения углерода при различном его содержании: а – 10%; б – 60%; в – 90%.

Белые поля – углерод, черные – кварц.

Масштаб – поля 20 на 20 мкм.

Исходя из рисунка, можно отметить следующие особенности структуры:

а – отдельные вкрапления углерода, представляющие собой большей частью изолированные друг от друга графеновые пачки;

б – крупные скопления углерода – глобулы, образованные слившимися воедино большими группами графеновых пачек;

в – сплошные слои углерода, образованные слившимися друг с другом глобулами.

4. Геометрические модели распределения углерода

Построение точной математической модели для столь сложного распределения углерода, по-видимому, затруднительно, поэтому имеет смысл рассмотреть более простые модели, основанные на геометрически правильном периодическом расположении проводящих областей.

По характеру статической и динамической проводимости можно представить две описанные далее модели (названия условные).

Модель №1 – «кубики с перколяцией»

Эта модель основана на том экспериментальном факте, что как статическая, так и динамическая проводимости шунгита при малом содержании углерода практически отсутствуют, а начиная с содержания около 40-50% претерпевают резкий рост, после чего с содержания порядка 60% стремятся к постоянному значению. Такое поведение характерно для металлических пленок островкового характера, при малом количестве металла представляющих собой совокупность разобщенных островков, которые по мере увеличения количества металла сливаются в единое целое. Слияние происходит посредством перколяции [23], в процессе которой проводимость испытывает резкий скачок, после чего остается почти постоянной [21,22]. Подобным образом ведет себя проводимость также в гранулированных пленках металл-диэлектрик [24-26]. Динамическая проводимость при этом может значительно превышать статическую за счет механизма гранулярных токов [27].

Иллюстрация распределения углерода в соответствии с этой моделью показана на рис.2.

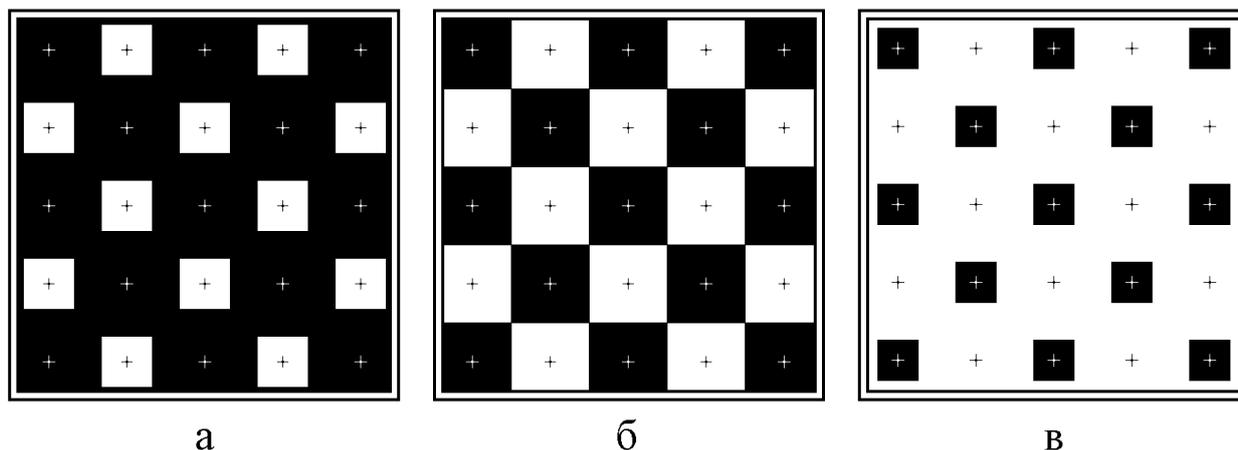


Рис.2. Распределение углерода по модели «кубики с перколяцией» при различном его содержании: а – малое, б – среднее, в – большое.

Белые поля – углерод, черные – кварц.

Крестиками обозначены центры соответствующих областей.

При малом содержании (рис.2а) углерод присутствует в виде кубических образований, заключенных в виде правильной решетки среди общего массива кварца. Поскольку контакта между кубиками углерода нет, то и проводимость отсутствует.

При среднем содержании (рис.2б) кубические образования углерода, оставаясь на тех же местах (в узлах той же решетки) занимают объем примерно такой же, как и окружающие их образования кварца. Теперь уже кубики углерода частично соприкасаются между собой, так что происходит перколяция и проводимость резко возрастает.

При большом содержании углерода (рис.2в) кубические образования углерода уже разрастаются настолько, что занимают почти весь объем образца, кварц составляет лишь малую часть, так что проводимость определяется уже не их размерами, а удельной проводимостью углерода как целого.

Модель №2 – «песок с жидкостью».

Эта модель основана на том экспериментальном факте, что даже при крайне малом содержании углерода (в описываемых здесь экспериментах – до 3%), статическая проводимость шунгита в целом все же до проводимости кварца далеко не падает, а превышает таковую на два-три порядка. При

увеличении же содержания углерода, еще не доходя до порога перколяции, статическая проводимость, оставаясь все же достаточно малой, тем не менее постепенно увеличивается примерно по линейному закону. Выше порога перколяции проводимость также не остается постоянной, а будучи довольно высокой, все же плавно увеличивается, причем такой ее рост наблюдается во всех образцах, даже с высоким содержанием углерода (до 95%).

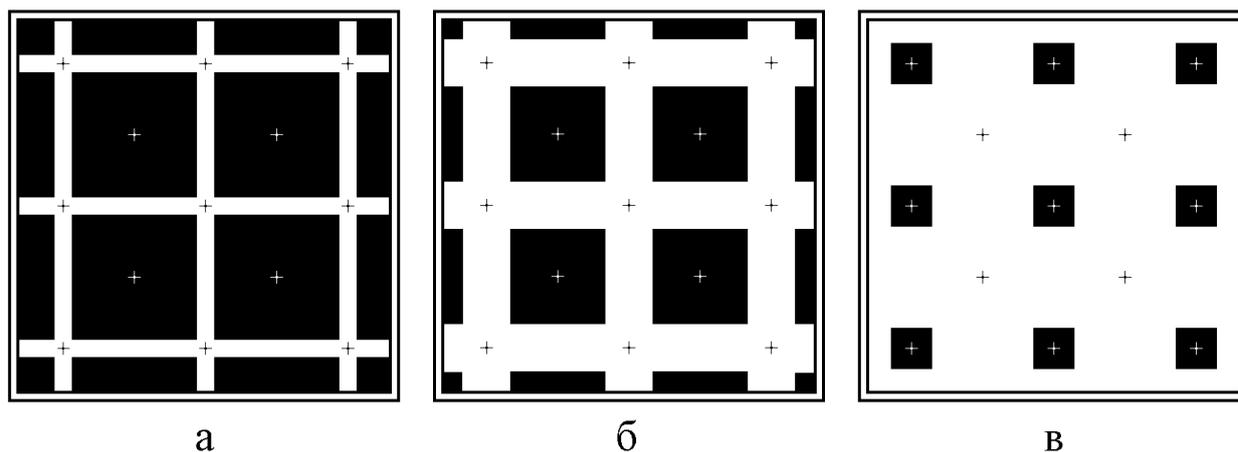


Рис.3. Распределение углерода по модели «песок с жидкостью» при различном его содержании: а – малое, б – среднее, в – большое.

Белые поля – углерод, черные – кварц.

Крестиками обозначены центры соответствующих областей.

Иллюстрация распределения углерода в соответствии с этой моделью показана на рис.3.

При малом содержании (рис.3а) углерод присутствует в виде узких и тонких лент, не прерывающихся на достаточно большом расстоянии. Вследствие малости своего поперечного сечения сопротивление таких лент довольно велико. Однако проводимость их совокупности с учетом частичного перекрытия, вследствие своей непрерывности, все же заметно превышает проводимость кварца. Увеличение концентрации углерода приводит к плавному увеличению поперечного сечения лент, вследствие чего проводимость увеличивается также плавно.

При среднем содержании углерода (рис.3б) ленты расширены настолько, что теперь их объем сравнивается с объемом кварца. Проводимость по мере увеличения содержания углерода также плавно увеличивается.

При высоком содержании углерода (рис.3в) ленты расширяются уже настолько, что теряют свой «ленточный» характер, а просто сливаясь, занимают почти весь объем образца. Этот случай уже практически ничем не отличается от модели «кубиков с перколяцией», представленной на рис.2в, то есть здесь по характеру проводимости обе модели уже практически неразличимы.

Итак, в модели «кубиков с перколяцией» присутствует четко различимое увеличение проводимости за счет смыкания углеродных областей, а модель «песок с жидкостью» обеспечивает плавное увеличение проводимости во всем интервале изменения содержания углерода, начиная с самых малых его концентраций.

Следует заметить, что приведенные здесь две схемы (рис.2, рис.3) предполагают проводящие области в виде правильных кубов или вытянутых лент. Однако такое предположение нельзя считать жестким. Такая форма выбрана только для удобства геометрического расчета образований простейшей формы. В общем случае вместо кубиков могут фигурировать сферы, параллелепипеды и вообще образования произвольной формы, имеющие лишь соответствующие внешние размеры. То же касается вытянутых лент. В этом случае лишь длина ленты должна значительно превышать ее поперечные размеры, которые вдоль ленты могут изменяться. Здесь опять же главную роль играют внешние размеры проводящей области.

5. Классификация структуры шунгита

Вследствие значительного разнообразия структуры шунгитов, в литературе традиционно вводится определенная их классификация, опирающаяся на процентное содержание углерода.

По удельному соотношению проводящей и непроводящей фаз шунгиты условно делятся на высокоуглеродистые (весовая концентрация углерода –

более 70%), среднеуглеродистые концентрация углерода – 30-70%) и низкоуглеродистые (концентрация менее 30%) [7-9].

Однако с точки зрения проводимости такая классификация является неполной, так как интегральная проводимость может зависеть от конкретной конфигурации проводящих областей. В грубом приближении такие области можно рассматривать как углеродные шарики или длинные ленты. То есть для расчета проводимости необходимо знать геометрическую структуру материала, его конфигурацию проводящих и непроводящих областей.

Для удобства классификации можно считать более или менее уверенными два положения:

1 – области имеются только двух видов: хорошо проводящие (углерод) и диэлектрические (кварц);

2 – внутри каждой области в каждой ее точке проводимость сохраняется постоянной, от конфигурации области не зависит, то есть структура внутри каждой из областей является полностью однородной.

Для дополнения известной классификации можно ввести более подробную классификацию микроструктуры шунгита, учитывающую геометрическую структуру образований углерода.

Рассмотрим возможный вариант такой классификации.

КЛАСС №0.

Полное отсутствие углерода. Монолитный (или зернистый) кварц. Всякая проводимость отсутствует. Микроскопическая модель – не требуется (материал полностью однородный).

КЛАСС №1.

Имеются небольшие разобщенные островки углерода. Модель – «кубики с перколяцией». Проводимость статическая отсутствует, динамическая – имеется, но малая.

КЛАСС №2.

Имеются тонкие длинные углеродные ленты, не связанные друг с другом. Толщина лент намного меньше диаметров кварцевых областей. Модель –

«ленты до перколяции» или «песок с жидкостью до порога перколяции». Проводимость статическая отсутствует, динамическая – имеется довольно большая.

КЛАСС № 3.

Имеются тонкие длинные углеродные ленты, связанные настолько, что проходят через весь образец. Толщина лент намного меньше диаметров кварцевых областей. Модель – «песок с жидкостью».

Проводимость статическая имеется, приближается к динамической. Динамическая – большая.

КЛАСС №4.

Углеродные ленты настолько толстые, что их толщина превышает диаметры кварцевых областей, так что можно считать, что кварц представляет собой островки в углеродной матрице. Модель – типа «кубики с перколяцией», но наоборот, то есть вместо замыканий при перколяции должны быть разрывы. Проводимость статическая велика, динамическая – того же порядка, но может быть несколько снижена из-за скин-эффекта.

КЛАСС №5.

Углерод занимает весь объем, кварца нет. Модель – образец конечных размеров и различной формы (например кубик или тонкая пластина). Статическая проводимость может быть выше динамической, так как динамическая задавлена скин-эффектом.

Следует заметить, что приведенная классификация ни в коей мере не является исчерпывающей. Так форма проводящих областей настолько разнообразна, что каждый из этих классов может включать в себя еще несколько подклассов. Однако такое разграничение на данном этапе, по-видимому, не является особенно целесообразным, так как вследствие величайшей сложности структуры реального шунгита сначала следует более подробно исследовать наиболее общие свойства. Некоторым характеристикам в свете предложенных моделей посвящен следующий раздел, обращаясь к экспериментам.

6. Сравнение моделей с экспериментом

В связи с принципиально различным характером двух предложенных моделей, представляет интерес выполнить сравнение их применимости на примере реальных образцов шунгита. Такое сравнение было выполнено на основе анализа элементных карт шести образцов с различным содержанием углерода от 3% до 95%.

Размеры проводящих и непроводящих областей определялись по элементным картам следующим образом. Каждая карта в масштабе чертежа имела размеры 20 на 20 см. На нее в том же масштабе накладывалась сетка с ячейками 1 на 1 см. После этого все ячейки сетки, где черные области занимали больше половины площади, закрашивались черным цветом, а все ячейки, где больше половины площади занимали белые области, закрашивались белым цветом. Затем по каждой строке и по каждому столбцу обработанной так сетки вдоль соответствующих строк и столбцов измерялись длины черных и белых областей, после чего из длин всех черных и всех белых областей определялось среднее арифметическое значение, которое и принималось за усредненный размер черной или белой области. Полученные значения и принимались за размеры проводящих, то есть углеродных (белые) и непроводящих, то есть кварцевых (черные) областей. Разброс данных достигал 30%.

Полученные результаты сведены в таблицу №1.

Из таблицы можно видеть, что по мере увеличения концентрации углерода удельная проводимость, в общем, возрастает, размеры проводящих областей увеличиваются, а размеры промежутков между ними уменьшаются. Обе эти тенденции вполне отвечают обоим рассмотренным выше моделям.

Размеры тех и других областей становятся близкими друг к другу при концентрации около 60%. То есть порог перколяции уже несколько превышен. Проследить перколяцию можно по проводимости, где при изменении концентрации с 24% до 62% происходит изменение проводимости от $71 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ до $333 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, что говорит в пользу модели «кубиков с перколяцией». Однако вне этой области, в первую очередь при малой концентрации, ее увеличение с

3% до 24% приводит к увеличению проводимости с $33 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ до $71 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Такое относительно плавное увеличение проводимости еще задолго до перколяции говорит в пользу модели «песок с жидкостью».

Таблица №1. Размеры проводящих и непроводящих областей.

№№ образцов	Концентрация углерода весовая (%)	Удельная проводимость ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$)	Размеры проводящих областей (мкм)	Размеры непроводящих областей (мкм)
1	3	33	0.3	9.2
2	24	71	1.5	7.8
3	30	333	1.8	6.8
4	35	100	1.8	5.8
5	62	333	3.5	3.8
6	95	333	5.3	1.2

Из проведенного рассмотрения можно полагать, что обе модели «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью» никак не исключают, но вполне успешно дополняют друг друга.

При этом можно полагать, что образец №1 соответствует нулевому классу, образец №2 является пограничным между классами первым и вторым, образцы №3 и №4 относятся к третьему, образец №5 – к четвертому, а образец №6 – приходится на границу между четвертым и пятым классами, причем ближе к пятому.

Таким образом, можно полагать, что предложенные две модели и приведенная классификация могут быть полезными для более или менее обобщенного описания соотношения между структурой шунгита и его электропроводящими свойствами на микроуровне.

Заключение

Рассмотрены структурные и электрические свойства природного углеродосодержащего композита – минерала шунгита, представляющего собой

конгломерат проводящих углеродных слоев, образованных графеновыми пачками, и непроводящих включений кварца, разделенных углеродными промежутками.

Методом электронно-микроскопического анализа получены элементные карты распределения проводимости по поверхности образцов шунгита с различным содержанием углерода. На основе анализа элементных карт рассмотрено соотношение между структурными параметрами шунгита и его электрической проводимостью.

С учетом конфигурации углеродных слоев построены две модели интегральной проводимости шунгита: «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью». Предложена классификация электрических свойств шунгита на основе геометрических параметров его структуры. На основе построенных моделей рассмотрены условия формирования статической и динамической проводимостей шунгита. Показано, что для интерпретации резкого увеличения проводимости при достижении определенной концентрации углерода более подходит модель «кубиков с перколяцией», а для интерпретации монотонного роста проводимости при малом содержании углерода более уместна модель «песка с жидкостью».

В эксперименте выполнен анализ проводимости образцов шунгита с различным содержанием углерода. На основе геометрического анализа элементных карт получены характерные размеры проводящих и непроводящих областей. Выявлены условия применимости обеих моделей и показано, что они не исключают, а дополняют друг друга. Выявлено соответствие полученных данных по проводимости и структуре образцов с предложенной классификацией электрических свойств шунгита по геометрическим параметрам его структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 14-22-00279).

Литература

1. Луцев Л.В., Николайчук Г.А., Петров В.В., Яковлев С.В. // Нанотехника. 2008. №10. С.37.
2. Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. // РЭ. 2003. Т.48. №2. С.196.
3. Островский О.С., Одаренко Е.Н., Шматько А.А. // Физическая инженерия поверхности. 2003. Т.1. №2. С.161.
4. Антонов А.С., Панина Л.В., Сарычев А.К. // ЖТФ. 1989. Т.59. №6. С.88.
5. Мошников И.А., Ковалевский В.В., Лазарева Т.Н., Петров А.В. // Материалы совещания «Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения северо-запада России». Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН. 2007. С.272.
6. Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Новополоцк: ПГУ. 2012. №4. С.103.
7. Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск: Карелия. 1956.
8. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2002.
9. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. (ред.). Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия. 1984.
10. Сидоренко С.А., Сидоренко А.В. Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М.: Наука. 1975.
11. Филиппов М.М., Медведев П.П., Ромашкин А.Е. // Литология и полезные ископаемые. 1998. №3. С.323.
12. Melezhik V.A., Filippov M.M., Romashkin A.E. // Ore Geology Reviews. 2004. V.24. P.135.
13. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. // ЖТФ. 2016. Т.86. №7. С.74.
14. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. // УФН. 2008. Т.178. №7. С.776.
15. Hill E.W., Geim A.K., Novoselov K., Schedin F., Blake P. // IEEE Trans. Magn. 2006. V.42. №10. P.2694.
16. Голубев Е.А., Уляшев В.В., Велигжанин А.А. // Кристаллография. 2016. Т.61. №1. С.74.

17. Голованов О.А., Макеева Г.С., Ринкевич А.Б. // ЖТФ. 2016. Т.86. №2. С.119.
18. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. (ред.). Практическая растровая электронная микроскопия. М.: Наука. 1978.
19. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Курск. 2014.
20. Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2004. Т.49. №10. С.1243.
21. Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2006. Т.51. №12. С.1481.
22. Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Голубев Е.А. // ЖТФ. 2004. Т.74. №3. С.24.
23. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука. 1979.
24. Власов В.С., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2014. Т.59. №9. С.882.
25. Антонец И.В., Котов Л.Н., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // ПЖТФ. 2014. Т.40. №14. С.1.
26. Антонец И.В., Котов Л.Н., Кирпичева О.А., Голубев Е.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2015. Т.60. №8. С.839.
27. Антонец И.В., Власов В.С., Котов Л.Н., Кирпичева О.А., Голубев Е.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2016. №5. С.10.
<http://jre.cplire.ru/jre/may16/10/text.html>.

Ссылка на статью:

И.В.Антонец, Е.А.Голубев, В.Г.Шавров, В.И.Щеглов. Влияние структурных параметров шунгита на его электропроводящие свойства. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2017. №5. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may17/11/text.pdf>