

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2023.11.18>

УДК: УДК 537.874; 537.624

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТРЕХУРОВНЕВОЙ ДИСКРЕТИЗАЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И УДЕЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА

И.В. Антоненц¹, Е.А. Голубев², В.Г. Шавров³, В.И. Щеглов³

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

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

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

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2023 г.

Аннотация. Исследовано соотношение между структурной конфигурацией распределения углерода графеносодержащего шунгита и его удельной проводимостью. Исследованы четыре образца шунгита из различных природных месторождений. Структурная конфигурация углерода исследовалась методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии, что позволило получить карту распределения слоев графена, графеновых пачек и графеновых лент по плоскости образца. Удельная проводимость образцов измерялась методом четырех контактов. По каждому образцу было снято по пять карт в различных его местах, то есть всего – двадцать карт. Для анализа локального распределения углерода использовался метод дискретизации карт по трем уровням, состоящий в наложении на плоскость карты сетки с квадратными ячейками и последующим анализом упорядоченности слоев графена по каждой ячейке. Отмечены три уровня упорядочения структуры: высокий, средний и низкий, различающиеся количеством и протяженностью слоев графена внутри ячейки. Путем усреднения по всем картам данного образца, для каждого образца

была получена собственная числовая характеристика, отражающая структуру распределения углерода. В качестве основных параметров было выбрано усредненное значение степени упорядоченности и обратная величина квадратичного отклонения от этого значения. Было установлено, что зависимость обратного отклонения по образцу от номера образца имеет тот же характер, что и зависимость удельной проводимости от того же номера. В результате исследований было показано, что удельная проводимость образца шунгита может быть определена путем статистического анализа карт пространственного распределения углерода, полученных методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. Был предложен алгоритм определения проводимости путем анализа карт распределения углерода, состоящий из 16 последовательных шагов, начинающийся с получения совокупности карт с помощью электронного микроскопа и заканчивающийся получением искомого значения проводимости.

Ключевые слова: углерод, шунгит, электрическая проводимость.

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

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

Введение

Шунгит представляет собой докембрийскую углеродосодержащую горную породу, сходную с каменным углем, образовавшуюся на основе нефти из приполярных морских водорослей [1,2]. В связи с его происхождением, месторождения шунгита приходятся на северные области Евразийского материка. Наиболее мощные залежи шунгита находятся в приполярных областях Российской Федерации, таких как Карельский перешеек и Новая Земля [2-5].

Значительная электрическая проводимость углерода, составляющего основу шунгита, обеспечивает возможность создания крайне дешевых и в то же время высокоэффективных электрических экранов, надежно поглощающих электромагнитное излучение в широком диапазоне частот [6-21].

В основе экранирующего действия шунгита лежит высокая электрическая проводимость, обусловленная углеродной составляющей. Природный шунгит, в зависимости от месторождения и условий формирования, содержит от 3% до 97% чистого углерода, разделенного прослойками кварца. Наибольший интерес для создания экранов представляет высокоуглеродистый шунгит с содержанием углерода более 80%. При этом углеродная составляющая сформирована в виде слоев графена [22-26] различной ориентации, образующих пачки, ленты и глобулы [27-29].

Благодаря сильной анизотропии проводимости графена, а также близкой к хаотической ориентации его слоев, проводимость шунгита в целом сильно зависит от пространственной структуры распределения слоев графена на наноуровне.

Для исследования такой структуры шунгита особенно удобен метод высокоразрешающей растровой электронной микроскопии [30,31].

Ключевым фактором, определяющим экранирующую способность шунгита, является его интегральная, то есть усредненная по различным образом ориентированным слоям графена, удельная электрическая проводимость.

В работах [32-40] выявлена связь между структурой распределения углерода и удельной проводимостью шунгита, а также предложен ряд методов определения проводимости по его структурным характеристикам, для получения которых использовались карты распределения углерода, снятые методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии.

Описанные в этих работах методы предполагали достаточную однородность структуры шунгита без анализа степени такой однородности. В то же время, эксперимент показывает, что характер структуры распределения углерода на расстояниях порядка единиц и даже долей миллиметра может меняться в заметной степени (например, ленты слоев графена могут меняться по длине, заменяться пачками и обратно). Таким образом, более объективное исследование связи между структурой карт и проводимостью требует измерения

на нескольких участках с последующим усреднением полученных результатов [41].

Настоящая работа посвящена именно такому изучению распределения углерода и связи получаемого распределения с проводимостью на нескольких картах, снятых в различных отстоящих друг от друга участках образца. Дальнейшая статистическая обработка полученных результатов позволяет выявить однозначное соответствие между структурой углерода и проводимостью образца в целом, измеренной интегральным методом. Полученные результаты можно рассматривать как достаточно объективный метод определения удельной проводимости шунгита по структурным характеристикам распределения углерода, полученным методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии.

1. Происхождение образцов и методика определения концентрации углерода

Исследованные в настоящей работе образцы происходили из природных месторождений шунгита на Карельском перешейке (Нигозеро, Максово, Шуньга) и Новой Земле (Новая Земля) приполярной зоны Российской Федерации.

Чтобы избежать влияния включений кварца, нарушающих пространственную непрерывность распределения углерода, для анализа были выбраны образцы с удельным содержанием углерода 85-97%, то есть можно было считать, что весь образец целиком состоит из достаточно равномерно распределенного углерода.

Из природных образцов в максимально однородных местах вырезались пластины размером около 2–3 см², толщиной около 2 мм. Содержание углерода контролировалось методом кулонометрического титрования [42] на экспресс-анализаторе АН-7529М. Метод состоит в сжигании образца в печи с последующим анализом образующейся газообразной двуокиси углерода. Для сжигания выбирались обрезки от основных образцов, чтобы их уничтожение не помешало дальнейшим измерениям.

2. Методика измерения проводимости

Удельная проводимость измерялась методом четырех зондов [43,44]. Метод применялся к плоскому образцу шунгита произвольной формы, толщина которого не превышала расстояния между омическим контактами. Все четыре контакта размещались по периметру образца.

К одной из диагоналей подключался источник тока Б5-47 через токоограничительный резистор и миллиамперметр с пределом 30 мА. С другой диагонали снималось напряжение. Измерения проводились при двух значениях токов 10 мА и 30 мА в обоих направлениях. После чего диагонали для подключения тока и измерения напряжения менялись. Образец фиксировался на текстолите при помощи изолирующей двухсторонней липкой ленты. Медный слой текстолита был разделен на четыре части для подпаивания контактов, идущих к вольтметру и источнику тока. Контакт к образцу осуществлялся через четыре проводника толщиной не более 0,5 мм. Для обеспечения качественного контакта концы проводников приклеивались к образцу токопроводящим клеем на основе серебра (размер гранул серебра составлял менее 100 нм).

Для каждого измерения определялось электрическое сопротивление. Учитывая незначительные расхождения результатов в обоих направлениях, удельное сопротивление (в Ом·см) вычислялось по формуле:

$$\rho = \frac{\pi R}{\ln 2}, \quad (1)$$

где ρ – удельное сопротивление, R – расстояние между контактами отдельной пары.

Удельная проводимость (в См/м) оценивалась с учетом толщины образцов шунгитов d по формуле:

$$\sigma = (\rho d)^{-1}. \quad (2)$$

3. Основные характеристики образцов

Основные характеристики исследованных образцов приведены в таблице №1. Порядок расположения и нумерация образцов выбраны из удобства дальнейшего рассмотрения.

Таблица №1. Основные характеристики образцов.

№№ обр.	Месторождение	Сод.С (ат.%)	Уд.пров. (См/м)
1	Максово (Карел.)	93.5	6600
2	Нигозеро (Карел.)	85.0	2200
3	Перья (Нов.Зем.)	90.1	2600
4	Шуньга (Карел.)	88.5	8600

В первом столбце таблицы приведены используемые далее номера образцов. Во втором столбце таблицы – происхождение образцов, название месторождения. В третьем столбце таблицы приведена концентрация содержания углерода в атомных процентах, полученная методом кулонометрического титрования. В четвертом столбце таблицы приведена удельная проводимость, полученная четырехзондовым методом.

4. Методика исследования пространственной структуры углерода

Главной задачей настоящей работы является установление соответствия между интегральной удельной проводимостью шунгита и пространственной структурой распределения углерода на наноуровне.

Для исследования структуры углерода использовался сканирующий просвечивающий электронный микроскоп марки FE1 Titan Themis 200-80, работающем при напряжении 80 кВ. Микроскоп был оборудован корректором сферических aberrаций (Cs) и CMOS-камерой FE1 Ceta 16M для корректного получения высокоразрешающих снимков.

Образцы для исследования структуры распределения углерода были приготовлены в виде пластин размером $1 \times 1 \text{ мм}^2$, вырезанных из основных образцов и отшлифованных до толщины в несколько десятков микрометров с последующей ионно-лучевой обработкой пучком аргона участков размером около $10 \times 10 \text{ мкм}^2$, имеющих толщину около 100 нм .

Результатом исследований на электронном микроскопе являлись карты пространственного распределения углерода на поверхности образца, имеющие размер около $40 \times 40 \text{ нм}^2$. Для каждого образца снималось по пять карт в различных его участках, разнесенных на расстояния порядка $1\text{--}2 \text{ мкм}$, что превышало линейный размер каждой отдельной карты в $40\text{--}50$ раз. Типичный пример одной из полученных карт представлен на рис. 1.

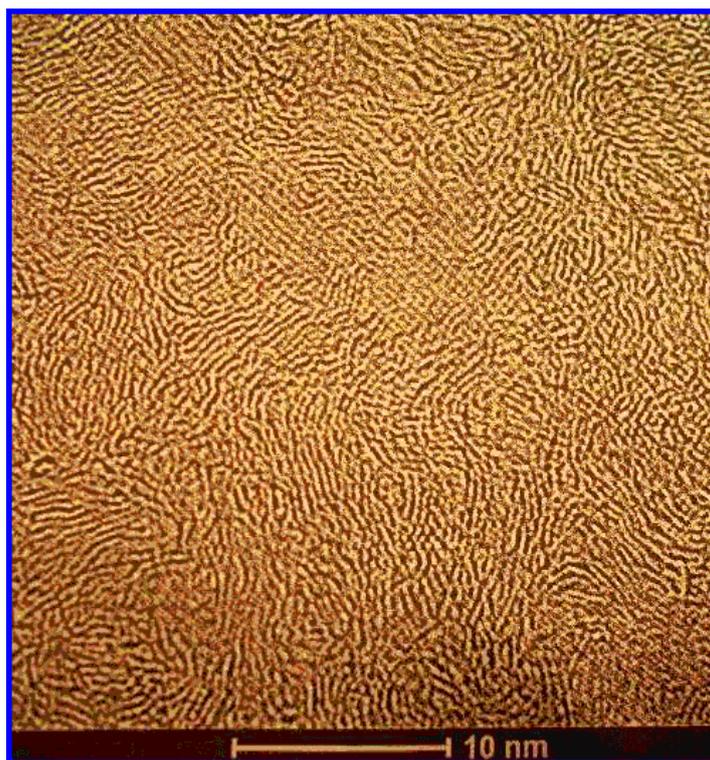


Рис. 1. Типичная карта распределения углерода. Видны слои графена, наблюдаемые «в торец»

Рисунок карты представляет собой переплетение изогнутых периодически чередующихся друг с другом темных и светлых полос примерно одинаковой ширины, составляющей около $0.2\text{--}0.3 \text{ нм}$, что как раз соответствует толщине

слоя графена, наблюдаемого «в торец». Непрерывная протяженность полос достигает 2–3 нм, в ряде случаев полосы группируются в «пачки», образованные параллельным сложением до пяти-шести слоев графена. Для количественной характеристики структуры распределения углерода использовался метод трехступенчатой дискретизации, описанный далее в разделе 5.

5. Процедура дискретизации частичной карты

В работе исследовались карты размером 40x40 нм. Для упрощения анализа и выявления степени однородности полная карта разделялась на четыре равные части по 20x20 нм, называемые далее частичными картами.

Процедура дискретизации было единой как для полных, так и для частичных карт, однако для полных карт – значительно более громоздкой – во столько же раз, во сколько площадь полной карты превышала площадь частичной карты. Поэтому, для простоты рассмотрения, приведем подробно схему дискретизации на примере только одной частичной карты с тем, что далее эта же процедура будет применена для полной карты.

Итак, дискретизация частичной карты размером 20x20 нм осуществлялась путем наложения сетки с квадратными ячейками размером 2,5x2,5 нм. По длине и ширине карты укладывалось 8 ячеек сетки, так что полная сетка имела $8 \times 8 = 64$ ячейки.

Схема наложения сетки на карту показана на рис.2. Здесь слева (а) исходная частичная карта, справа (б) – та же карта с наложенной сеткой.

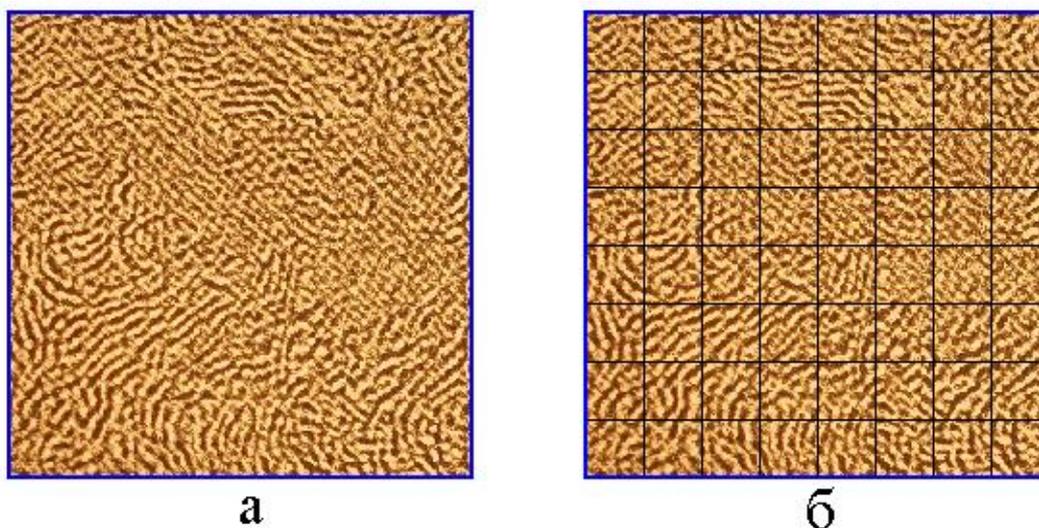


Рис. 2. Наложение сетки на частичную карту: а – исходная карта, б – карта с наложенной сеткой.

По наблюдаемой структуре ячеек можно уверенно выделить три типа степени порядка:

ВЫСОКАЯ – изображение контрастное, четко выражены непрерывные слои графена, параллельные друг другу и проходящие через всю ячейку или значительную ее часть, сохраняя единую ориентацию;

СРЕДНЯЯ – изображение менее контрастное, слои графена выражены менее четко, в пределах ячейки претерпевают разрывы, ориентация отдельных слоев меняется произвольным образом;

НИЗКАЯ – контрастность наблюдаемого изображения низкая, чередование светлых и темных участков хаотическое, слои графена отсутствуют, единая ориентация участков структуры отсутствует.

В процессе дискретизации для обозначения степеней порядка использовалось закрашивание ячеек определенным цветом. Характер степени полпорядка внутри ячеек сетки и соответствующие этому порядку цвета показаны на рис.3.

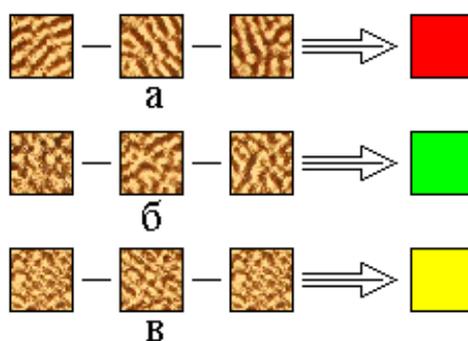


Рис. 3. Примеры степени порядка структуры ячеек и соответствующие этим степенями цвета: а – степень порядка высокая, б – средняя, в – низкая

Определение принадлежности заполнения ячейки к той или иной степени порядка производилось визуальным образом. Для того, чтобы уменьшить влияние субъективного фактора, дискретизация карты проводилась дважды, в двух положениях карты, различавшихся на 90 градусов. При этом строки карты в первом положении во втором становились столбцами и наоборот. При рассмотрении каждой отдельной ячейки карты для уменьшения зрительных помех от других ячеек на карту накладывалась маска с единственным окном, по размеру соответствующем одной ячейке. В процессе измерений окно передвигалось по строкам карты последовательно слева направо и сверху вниз. После поворота карты на 90 градусов сканирование осуществлялось в том же порядке.

Получаемые в результате карты показаны на рис. 4.

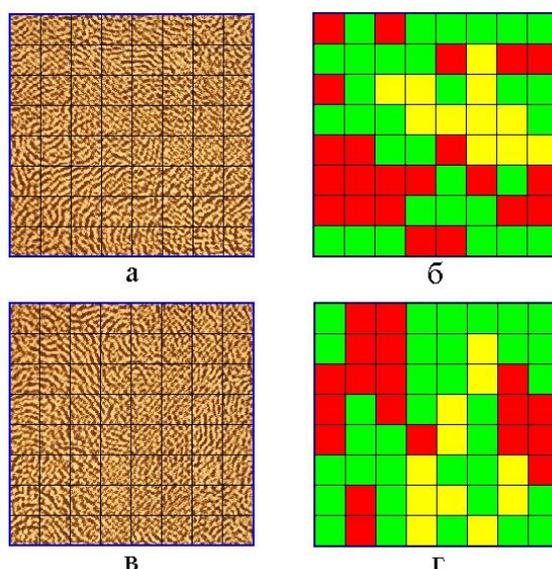


Рис. 4. Карта, полученная путем дискретизации по трем степеням порядка: а – исходная карта, б – дискретизированная карта, в – та же исходная карта, повернутая на 90 градусов, г – дискретизированная повернутая карта.

На рисунке показаны два положения одной и той же карты, приведенной на рис. 2. Верхние два рисунка соответствуют исходному положению карты, нижние два – той же карте в повернутом положении.

Обратимся теперь к сравнению полученных карт. На рис. 5 в верхнем ряду (а, б) приведены дискретизированные карты, полученные на рис. 4. Вторая карта (б) повернута на минус 90 градусов для приведения к одинаковой ориентации с первой картой (а). Внизу (в) приведена результирующая карта, полученная путем сравнения двух первых карт. Заполнение ячеек результирующей карты проводилось по принципу совпадения цветов соответствующих ячеек на исходных картах. Если ячейки, занимавшие одно и то же положение на обеих картах по цвету совпадали, то соответствующая ячейка результирующей карты закрашивалась тем же цветом. Если совпадение отсутствовало, то такая ячейка оставалась бесцветной и обозначалась нулем.

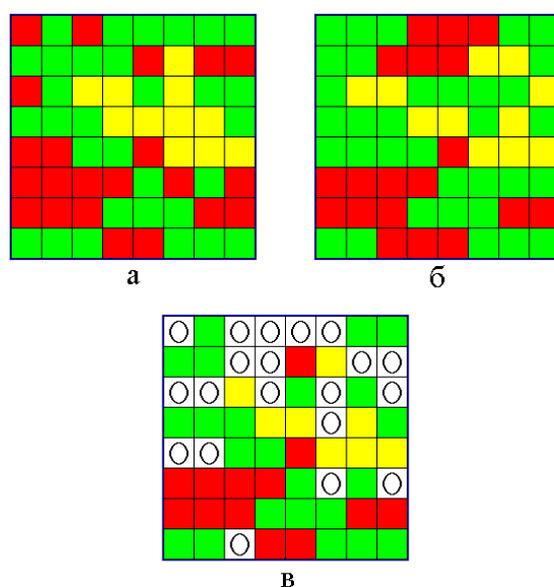


Рис. 5. Сравнение карт, полученных при двух взаимно перпендикулярных ориентациях: а, б – исходные карты, в – результирующая карта. Совпадающие ячейки закрашены тем же цветом, отсутствие совпадения отмечено нулем.

Из рисунка видно, что исходные карты довольно похожи, но различие все же довольно заметно. Совпадающих ячеек с высокой степенью порядка

(красных) – 13, со средней степенью порядка (зеленых) – 23, с низкой (желтых) – 8. Отсутствие совпадения наблюдается в 20 ячейках. Полное число ячеек – 64. Полное число совпадений – 44, то есть из 64 ячеек совпадают 44, что дает относительный коэффициент совпадений $44/64 = 0,6875$ или около 69%. Таким образом, степень достоверности получаемых дискретизированных карт составляет около 69%, что при учете весьма сложного характера их структуры можно считать приемлемым.

6. Дискретизированные полные карты по всем образцам

Дискретизация полной карты размером 40x40 нм осуществлялась таким же образом. С технической стороны, исходя из удобства работы с меньшими целыми числами, для каждой карты сначала выполнялась дискретизация четырех составляющих ее частичных карт, после чего полученные частичные карты складывались в единую полную карту.

Полученные в результате дискретизации полные карты приведены на рис. 6. Каждый горизонтальный ряд рисунка соответствует одному образцу, номер которого приведен слева. Справа для справки приведено значение удельной проводимости. В номерах карт первое число соответствует номеру образца, второе – номеру карты для данного образца.

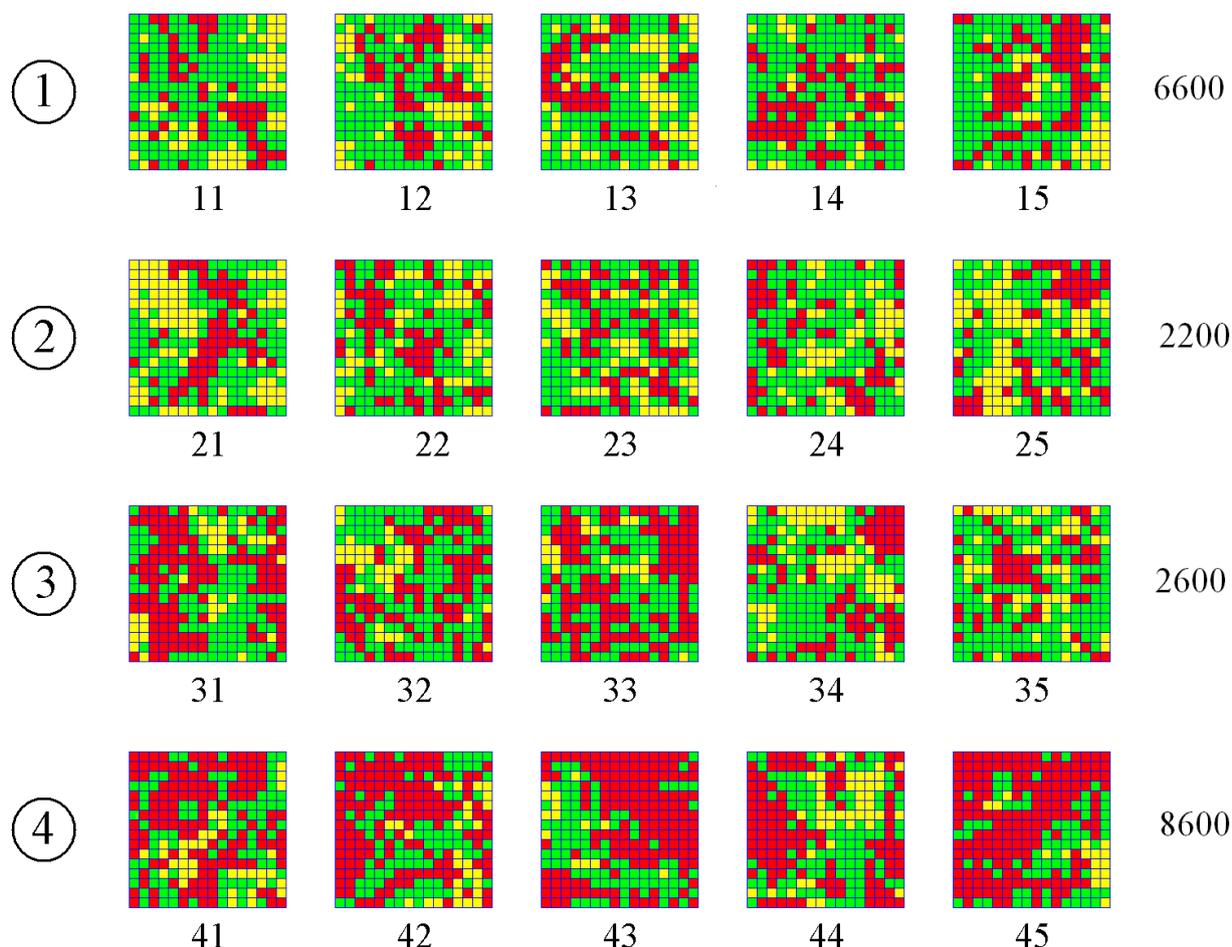


Рис. 6. Дискретизированные полные карты по всем образцам. Каждый горизонтальный ряд соответствует отдельному образцу. Слева – номера образцов, справа – удельная проводимость. В номерах карт первое число – номер образца, второе – номер карты для данного образца.

Из рисунка можно видеть, что в верхнем ряду (образец №1) преобладают ячейки зеленого цвета, в нижнем (образец №4) – красного. Вообще сверху вниз количество ячеек красного цвета увеличивается, а зеленого уменьшается. Наименьшие количества желтых ячеек приходится на второй (образец №2) и третий (образец №3) ряды. Заметим, что значения проводимости напрямую не коррелируют ни с одним цветом ячеек по отдельности.

Рассмотрим далее распределение ячеек по картам более подробно.

7. Схема получения частичных карт

Все приведенные на рис.6 карты были сняты в размере 40x40 нм. При этом наблюдалась сильная неоднородность распределения ячеек с высокой (красных), средней (зеленых) и низкой (желтых) степенью порядка. Для того, чтобы оценить

величину неоднородности в пределах отдельной карты, каждая исходная карта размером 40x40 нм разбивалась по горизонтальному и вертикальному измерениям на равные части, в результате чего получалось разделение исходной полной карты на четыре частичных карты размером 20x20 нм. Схема получения частичных карт показана на рис.7.

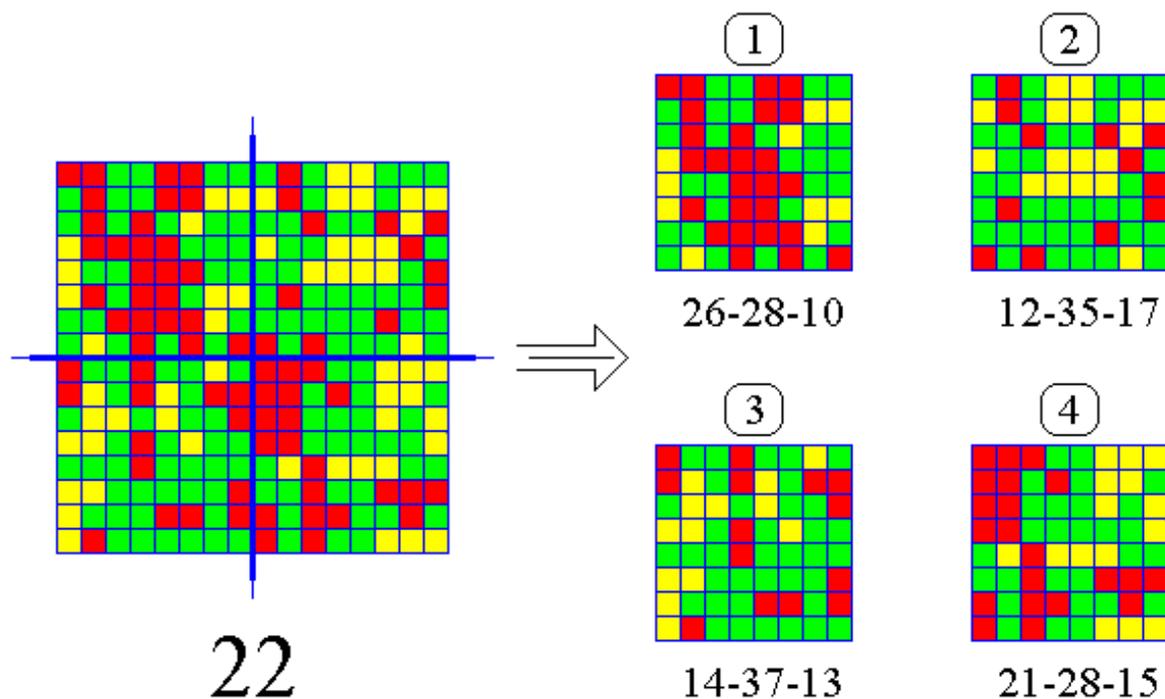


Рис. 7. Схема получения частичных карт. Слева – исходная полная карта №22. Разделение производится по вертикальной и горизонтальной линиям синего цвета. Справа показаны частичные карты №1–№4.

На рис. 7 над каждой частичной картой приведен ее порядковый номер. Под каждой частичной картой приведены три числа: первое – количество ячеек красного цвета, второе – зеленого, третье – желтого. Эти числа получены путем прямого арифметического подсчета количества ячеек того и другого цвета.

8. Схема обработки параметров частичных карт

Рассмотрим схему обработки частичных карт на примере карты №22, приведенной на рис.7. Параметры полученных частичных карт сведены в таблице №2.

Таблица № 2. Параметры частичных карт, приведенных на рис. 7.

Степень порядка	Номера частичных Карт				Средние $S_p \pm \Delta S_p$ (абс. вел.)	Средние $S_p \pm \Delta S_p$ (%)	Откл. по ед. карте $D_{pr, g, y}(\%)$
	1	2	3	4			
Высокая (красный)	26	12	14	21	18.25 ± 5.58	28.5 ± 8.7	30.5
Средняя (зеленый)	28	35	37	28	32.00 ± 4.06	50.0 ± 6.3	12.6
Низкая (желтый)	10	17	13	15	13.75 ± 2.59	21.5 ± 4.0	18.6

В первом столбце таблицы приведены наименования степени порядка, а также цвета соответствующих ячеек.

Во втором-пятом столбцах таблицы приведены количества ячеек различных цветов в каждой из частичных карт. Эти значения совпадают со значениями, приведенными на рис. 7 под частичными картами.

В шестом столбце таблицы приведены усредненные по всем частичным картам количества ячеек различных цветов с соответствующими квадратичными отклонениями. Поясним получение этих значений на примере красных ячеек. Среднее арифметическое количество красных ячеек по всем частичным картам равно:

$$S_p = \frac{26 + 12 + 14 + 21}{4} = 18.25. \quad (3)$$

Квадратичное отклонение от этого среднего равно:

$$\Delta S_p = \sqrt{\frac{(26 - S_p)^2 + (12 - S_p)^2 + (14 - S_p)^2 + (21 - S_p)^2}{4}} = 5.58 \quad (4)$$

Таким образом, значение, приведенное в верхней (красной) строке шестого столбца таблицы равно:

$$S_p \pm \Delta S_p = 18.25 \pm 5.58. \quad (5)$$

В седьмом столбце приведены относительные (нормированные на полное число ячеек частичной карты S_N , в данном рассмотрении равное 64, значения тех же количеств ячеек различных цветов, что в шестом столбце, выраженные в процентах. Таким образом, на основании (5), получаем:

$$\frac{S_p \pm \Delta S_p}{S_N} = \frac{18.25 \pm 5.58}{64} = 0.285 \pm 0.087 = (28.5 \pm 8.7) \% . \quad (6)$$

В восьмом столбце приведены относительные значения отклонений количества ячеек от среднего, получаемые из данных седьмого столбца путем деления нормированного квадратичного отклонения числа на само нормированное число. То есть:

$$D_p = \frac{\Delta S_p}{S_p} = \frac{8.7}{28.5} = 0.305 = 30.5 \% . \quad (7)$$

Для удобства дальнейшего рассмотрения будем называть значения D_p «отклонениями по единичной карте» и для простоты будем записывать без знака процентов.

Приведенная таблица характеризует степень распределения ячеек разных цветов в рамках одной полной карты (в данном случае карты №22). Можно видеть, что по частичным картам наибольший разброс по количеству, соответствующий отклонению по единичной карте, имеют красные ячейки ($D_{pr} = 30.5$), меньше всего – зеленые ($D_{pg} = 12.6$), а разброс желтых ячеек занимает среднее положение ($D_{py} = 18.8$). То есть можно сказать, что полная карта является наиболее однородной относительно зеленых ячеек и наименее однородной относительно красных.

9. Параметры карт по всем образцам

Описанная в предыдущем разделе обработка проводилась по всем картам, приведенным на рис.6. Главным результатом являлось отклонение количества

ячеек от среднего значения по единичной карте D_{pr} , D_{pg} , D_{py} , подобное приведенному в восьмом столбце таблицы № 2, но здесь уже по всем картам для данного образца. Рассмотрим сначала параметры карт для образца №1, для чего обратимся к таблице №3.

Таблица №3. Параметры карт для образца №1.

Степень порядка	Номера карт					Средние значения $S_d \pm \Delta S_d$	Откл. по образцу $D_d(I)(\%)$
	11	12	13	14	15		
Высокая (красные)	51.7	20.2	47.3	38.8	35.1	38.7 ± 10.9	28.2
Средняя (зеленые)	11.8	22.8	6.2	14.7	18.4	14.8 ± 5.6	37.8
Низкая (желтые)	54.8	33.1	34.5	43.4	63.8	45.9 ± 11.8	25.7

В первом столбце таблицы приведены степени порядка и соответствующие цвета ячеек.

Во втором – шестом столбцах приведены отклонения количества ячеек от среднего значения для каждой единичной карты, D_{pr} , D_{pg} , D_{py} , подобные приведенным в восьмом столбце таблицы №2. Каждый столбец соответствует карте, номер которой приведен в верхней ячейке столбца.

В седьмом столбце приведены значения отклонений, усредненные по всем единичным картам для данного образца $S_d \pm \Delta S_d$. Так, для красных ячеек получаем:

$$S_d = \frac{1}{5} \sum_{n=1}^5 N_{dn} = \frac{51.7 + 20.2 + 47.3 + 38.8 + 35.1}{5} = 38.7, \quad (8)$$

а также:

$$\Delta S_d = \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{n=1}^5 (N_{dn} - S_d)^2} = 10.9, \quad (9)$$

где через N_{dn} обозначены количества ячеек одного цвета (в данном случае – красного) по отдельным картам.

В восьмом столбце приведены относительные (в процентах) значения отклонений от среднего, приведенного в седьмом столбце. Так, из (8), (9) получаем:

$$D_d = \frac{\Delta S_d}{S_d} = \frac{10.9}{38.7} = 0.282 = 28.2 \%. \quad (10)$$

Это отклонение характеризует уже не какую-то единичную карту, а весь образец в целом. Такое отклонение D_d можно назвать «отклонением по образцу».

Приведем далее аналогичные таблицы для остальных образцов (№2 – №4).

Таблица №4. Параметры карт для образца №2.

Степень порядка	Номера карт					Средние значения $S_d \pm \Delta S_d$	Откл. по образцу $D_d(2) (\%)$
	21	22	23	24	25		
Высокая (красные)	28.9	30.5	10.8	35.4	46.2	30.4 ± 11.5	37.8
Средняя (зеленые)	23.1	12.6	18.4	10.2	24.9	17.8 ± 5.7	32.0
Низкая (желтые)	53.8	18.6	31.5	32.8	50.2	37.4 ± 13.0	34.8

Заметим, что здесь значение 30.5, приведенное на красной строке во втором столбце номеров карт, то есть при карте №22, как раз соответствует значению отклонения от среднего по единичной карте D_{pr} , приведенному в красной

строке последнего столбца таблицы №2. Остальные значения получены аналогичным образом.

Таблица №5. Параметры карт для образца №3.

Степень порядка	Номера карт					Средние значения $S_d \pm \Delta S_d$	Откл. по образцу $D_d(3) (\%)$
	31	32	33	34	35		
Высокая (красные)	32.2	32.9	21.0	43.4	20.7	30.0 ± 8.5	28.3
Средняя (зеленые)	44.7	7.4	19.8	32.7	16.4	24.2 ± 13.1	54.1
Низкая (желтые)	40.8	105.4	84.6	38.3	34.6	60.7 ± 28.8	47.4

Таблица №6. Параметры карт для образца №4.

Степень порядка	Номера карт					Средние значения $S_d \pm \Delta S_d$	Откл. по образцу $D_d(4) (\%)$
	41	42	43	44	45		
Высокая (красные)	26.4	25.4	28.3	22.5	30.2	26.6 ± 2.6	9.8
Средняя (зеленые)	21.6	22.9	35.5	19.9	38.8	27.7 ± 7.8	28.2
Низкая (желтые)	70.1	74.3	100.0	89.3	136.4	94.0 ± 23.7	25.2

Главным результатом, определяющим степень порядка структуры углерода, здесь являются отклонения по образцу от средних относительных количеств ячеек того и иного цвета, приведенные в восьмых столбцах таблиц №3 – №6.

Для удобства сравнения сведем эти значения в единую таблицу №7.

Таблица №7. Отклонения по образцам от средних относительных количеств ячеек того и иного цвета.

Степень порядка	Номера образцов			
	1	2	3	4
	$D_{dr,g,y}(1)$	$D_{dr,g,y}(2)$	$D_{dr,g,y}(3)$	$D_{dr,g,y}(4)$
Высокая (красные)	28.2	37.8	28.3	9.8
Средняя (зеленые)	37.8	32.0	54.1	28.2
Низкая (желтые)	25.7	34.8	47.4	25.2
Сумма отклонений D_N (%)	91.7	104.6	129.8	63.2

В первом столбце таблицы, кроме последней строки, приведены степени порядка и соответствующие цвета ячеек.

В остальных столбцах таблицы, кроме последней строки, приведены отклонения по образцу $D_{dr,g,y}(1,2,3,4)$ (в %), соответствующие восьмым столбцам таблиц №3 – №6 для каждого образца №1 – №4.

В последней строке приведены суммы отклонений по образцу по всем степеням порядка для каждого данного образца (то есть сумма значений во всех клетках столбца выше нижней строки). Для удобства дальнейшего рассмотрения обозначим полученную сумму через D_N , где N – номер образца и будем называть ее «прямым параметром отклонения по образцу с номером N ». Таким образом:

$$D_N = D_{dr}(N) + D_{dg}(N) + D_{dy}(N). \quad (11)$$

Из таблицы видно, что во всех случаях отклонения $D_{dr,g,y}(1,2,3,4)$ составляют десятки процентов (от 10 до 60), Среднее значение отклонений D_{dm} (в процентах) по всей таблице равно:

$$D_{dm} = \frac{1}{12} \sum_{N=1}^4 D_{dr,g,y}(N) = 32.4 \pm 10.9. \quad (12)$$

При этом, как видно из таблицы №7, не удастся отдать предпочтение отклонениям $D_{dr,g,y}$ того или иного цвета.

Поэтому в качестве общей характеристики по отдельным образцам удобнее всего принять прямой параметр отклонения по образцу с номером N , то есть величину D_N .

Здесь уже наблюдается определенная закономерность. Так, отклонения D_N минимальны для образцов №1 ($D_N = 91.7$) и №4 ($D_N = 63.2$). Для образцов №2 ($D_N = 104.6$) и №3 ($D_N = 129.8$) отклонения D_N превышают эти значения в некоторых случаях до двух раз (между образцами №3 и №4).

Из рис.6 можно видеть, что в образце №1 преобладают ячейки зеленого цвета, а в образце №4 – красного, тогда как в образцах №2 и №3 количества ячеек красного и зеленого цветов примерно одинаковы без заметного преобладания того или иного цвета. Таким образом, можно полагать, что чем больше преобладание той или иной степени порядка, тем отклонение меньше.

Из сравнения данных последней строки таблицы №7 с правым столбцом значений проводимости, приведенном на рис.6, можно видеть, что минимальные значения отклонений по образцу с номером N соответствуют максимальным значениям проводимости.

Таким образом, можно полагать, что проводимости соответствует величина, обратная величине отклонения D_N . Для удобства сравнения введем параметр B_N , который назовем далее «обратным параметром отклонения для образца с номером N » в соответствии с формулой:

$$B_N = \left(\frac{I}{D_N} \right) \cdot 10^6 - 6000. \quad (13)$$

Здесь первое слагаемое отражает обратную пропорциональность параметра прямого отклонения, а второе введено для приведения в единство шкалы изменения обратного параметра в процентах со шкалой проводимости, измеренной в См/м.

Для удобства сравнения приведем соответствующую таблицу:

Таблица №8. Сравнение между параметрами отклонения и удельной проводимостью.

Номера образцов N	Прямой параметр отклонения D_N (%)	Обратный параметр отклонения B_N (%)	Удельная проводимость образца σ_N (См/м)
1	91.7	4905	6600
2	104.6	3560	2200
3	129.8	1704	2600
4	63.2	9822	8600

Здесь в первом столбце приведены номера образцов, во втором – соответствующие этим номерам значения параметра прямого отклонения D_N , в третьем – аналогичные значения обратного параметра отклонения, полученные по формуле (13), и в четвертом – значения удельной проводимости образца σ_N , полученные в соответствии с методом, описанном в разделе 2.

Из таблицы видно довольно близкое количественное соответствие между значениями обратного параметра отклонения D_N (третий столбец) и проводимости σ_N (четвертый) столбец.

Для более подробного рассмотрения степени соответствия обратимся к рис.8, где приведены зависимости удельной проводимости σ_N и обратного

параметра отклонения D_N от номера образца N . Кривые 1 и 2 построены по эмпирическим формулам в виде многочленов третьей степени от номера образца N . Кривая 1 (проводимость) построена по формуле:

$$\sigma_N = 0.0133 \cdot N^3 + 0.1600 \cdot N^2 - 1.0133 \cdot N + 1.500. \quad (14)$$

Кривая 2 (обратное отклонение) построена по формуле:

$$B_N = 0.1767 \cdot N^3 - 1.0900 \cdot N^2 + 1.9033 \cdot N - 0.5000. \quad (15)$$

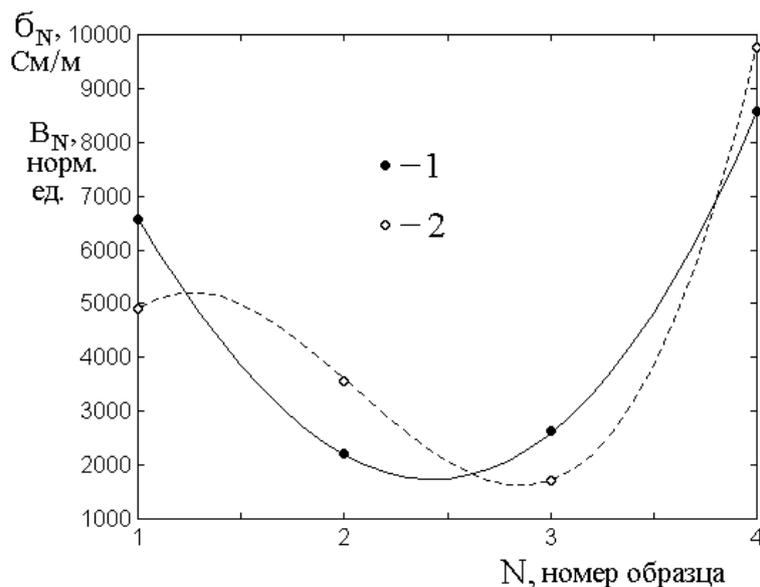


Рис. 8. Проводимость и обратный параметр отклонения для различных образцов, имеющих номер N . 1 – удельная проводимость σ_N ; 2 – обратный параметр отклонения B_N

Из рисунка видно, что обе зависимости совпадают с точностью около 80%, то есть различие между ними в среднем составляет не более 20% (при $N = 1$ – 24%, при $N = 4$ – 14%). Таким образом, можно считать, что обратный параметр отклонения отражает проводимость образца с достаточной объективностью.

Исходя из приближенного равенства

$$\sigma_N \approx B_N, \quad (16)$$

можно получить рабочую формулу для определения проводимости в случае, если известен параметр карт D_N :

$$\sigma_N = \left(\frac{I}{D_N} \right) \cdot 10^6 - 6000. \quad (17)$$

В соответствии с данными рис.8, эта формула имеет точность около 80%.

10. Последовательность шагов определения проводимости из карт распределения углерода

В предыдущем разделе показано, что структура карты распределения углерода на поверхности образца находится в высокой степени корреляции (80%) с удельной проводимостью того же образца. Такая связь позволяет рассматривать анализ структуры карты распределения углерода как способ определения удельной проводимости данного образца шунгита. Для этого, используя карту, следует получить «обратный параметр отклонения для образца», то есть величину B_N (формула (13)), который в свою, очередь определяется «прямым параметром отклонения» D_N (формула (11)). Ввиду довольно сложной процедуры получения этих параметров, приведем пошаговую схему ее выполнения, начиная с исходных карт распределения углерода по данному образцу.

Шаг №1.

Получение карт распределения углерода методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. Для каждого образца должно быть получено не менее пяти полных карт в различных участках образца.

Шаг №2.

Дискретизация полных карт путем наложения сетки, выделяющей отдельные ячейки.

Шаг №3.

В каждой ячейке дискретизирующей сетки определение степени упорядочения слоев графена по трем уровням – высокому, среднему и низкому. Окрашивание каждой ячейки цветом, соответствующим уровню степени упорядочения. Возможные цвета: красный – высокая степень упорядочения, зеленый – средняя, желтый – низкая.

Шаг №4.

Разделение полных карт для каждого образца на части, получение частичных карт, соответствующих каждому образцу в отдельности.

Следующие далее шаги №5 – №10 выполняются на частичных картах по каждой частичной карте в отдельности.

Шаг №5.

Подсчет числа ячеек по всем трем степеням упорядочения (по трем цветам) на частичных картах.

Шаг №6.

На каждой частичной карте определение усредненного количества ячеек по каждому отдельному цвету S_p (формула (3)).

Следующие далее шаги №7 – №9 выполняются для ячеек каждого цвета в отдельности.

Шаг №7.

Получение квадратичного отклонения от среднего числа ячеек по каждому отдельному цвету ΔS_p (формула (4)).

Шаг №8.

Определение среднего относительного нормированного на полное число ячеек частичной карты S_N числа ячеек каждого цвета S_p/S_N в процентах формула (6)).

Шаг №9.

Для каждого цвета в отдельности получение «отклонения по единичной карте» D_p , равного отношению квадратичного отклонения числа ячеек от среднего к самому этому числу в процентах (формула (7)), то есть получение D_{pr} , D_{pg} , D_{py}

Шаг №10.

Выполнение шагов №5-№10 по всем частичным картам, полученным на шаге №4 из полных карт.

Следующие далее шаги №11 – №12 выполняются на полном наборе частичных карт, соответствующих каждой полной карте по отдельности.

Шаг №11.

Определение средних значений отклонений по единичной карте S_d для каждого цвета для всех карт, соответствующих каждому образцу в отдельности (формула (8)).

Шаг №12.

Определение отклонений от средних значений S_d , полученных на шаге №11 для каждого цвета, то есть величины ΔS_d (формула (9)).

Следующие шаги №13– №16 выполняются для каждого образца в отдельности, столько раз, сколько имеется образцов.

Шаг №13.

Получение «отклонений по образцу» D_d , равных отношению ΔS_d к S_d для каждого цвета в отдельности, то есть величин $D_{dr,g,y}(N)$, где N – номер образца.

Шаг №14.

Получение «прямого параметра отклонения по образцу с номером N », то есть величины D_N , равной сумме «отклонений по образцу $D_{dr,g,y}(N)$ для всех степеней порядка или для всех цветов ячеек (формула (11)).

Шаг №15.

Определение «обратного параметра отклонения для образца с номером N », то есть величины B_N , обратной параметру D_N с учетом сдвига на постоянную величину (формула (13)).

Шаг №16.

Определение удельной проводимости для данного образца σ_N , равной обратному параметру отклонения B_N (формула (17)).

11. Замечание о связи преобладания отдельного цвета на картах с проводимостью образца

В разделе 9 отмечено, что более значительную проводимость имеют образцы №1 и №4 с преобладанием ячеек какого-то одного цвета – красного или зеленого. В обоих случаях суммарная площадь ячеек преобладающего цвета составляет около половины от полного числа ячеек, тогда как для образцов №2 и №3 ни один из цветов не достигает половины. Таким образом, можно полагать, что для удобного протекания тока, то есть для большего значения проводимости,

выгодно преобладание ячеек одного какого-то цвета. При этом желтые ячейки из рассмотрения сразу следует исключить, как занимающие малую часть площади карты. Из остающихся же красных и зеленых ячеек предпочтение следует отдать красным, так как проводимость образца №4, где этот цвет преобладает, заметно больше проводимости образца №1, где преобладает зеленый цвет. Отмеченное наблюдение об «удобстве» протекания тока по площадям большей площади требует более подробного рассмотрения, то есть может служить основанием для проведения отдельной работы.

Заключение

Основные результаты настоящей работе сводятся к следующему.

В качестве основного объекта исследования выбран графеносодержащий шунгит, для которого главной задачей было установление связи между пространственной структурой углерода и удельной проводимостью материала в целом.

Исследованы четыре образца шунгита, полученные из различных месторождений. В качестве критерия отбора образцов было выбрано достаточно высокое содержание углерода, составлявшее от 86 до 95% от общей массы образца. Для контроля концентрации углерода использовался метод кулонометрического титрования, для определения проводимости – четырехконтактный метод. Для определения структуры распределения углерода использовался метод высокоразрешающей растровой электронной микроскопии, результатом которого являлись карты распределения графеновых слоев на плоскости образца.

С целью дальнейшей статистической обработки для каждого из образцов снималось по пять карт, располагавшихся в достаточно удаленных друг от друга участках образца, то есть всего в работе исследовалось 20 карт.

Для количественной оценки структуры распределения углерода был предложен метод трехуровневой дискретизации, состоящий в наложении прямоугольной сетки на карту с последующей оценкой степени

упорядоченности графеновых слоев в пределах каждой ячейки карты. Различались три степени упорядоченности – высокая, когда в пределах ячейки помещались непрерывные слои графена в виде параллельной периодической решетки, средняя, когда в пределах ячейки сетки слои графена были разорваны на куски и имели произвольную ориентацию, но были выражены достаточно четко и низкая, когда четкая структура в пределах ячейки отсутствовала. Каждой степени упорядоченности был присвоен определенный цвет: для высокой – красный, для средней – зеленый, для низкой – желтый. Этими цветами были окрашены соответствующие ячейки сетки, в результате чего крат приобретала вид сплошного «ковра» из красных, зеленых и желтых квадратиков, расположенных в почти хаотическом порядке, отражавшем структуру расположения слоев графена в исходной карте. Такая дискретизированная по трем уровням карта подвергалась дальнейшей статистической обработке.

Для выявления степени порядка в пределах одной дискретизированной карты полная карта разбивалась на четыре равные части, образуя четыре частичные карты. На частичных картах производился подсчет ячеек того и другого цвета, после чего полученные результаты в пределах одной исходной карты усреднялись, давая среднее число ячеек каждого цвета с соответствующим квадратичным отклонением. В качестве характеристики карты было введено понятие «отклонения по карте», равное отношению квадратичного отклонения к среднему значению.

Такая обработка проводилась для всех 20 карт независимо друг от друга. Далее карты группировались по образцам и для каждого образца проводилось усреднение количества ячеек того и другого цвета, полученных в качестве средних по картам. Такое усреднение давало «среднее по образцу» для каждой степени упорядочения, то есть для красного, зеленого и желтого цвета по отдельности. Отношение квадратичного отклонения от среднего по образцу к самому этому среднему давало нормированное отклонение для образца в целом по каждому цвету. Далее полученные квадратичные отклонения по каждому образцу, соответствующие разным цветам, складывались вместе, давая

суммарное отклонение по образцу, названное «прямым отклонением по образцу». Таким образом, для каждого образца была получена собственная числовая характеристика, отражающая структуру распределения углерода.

Из сравнения прямых отклонений по образцу с удельной проводимостью для того же образца было установлено, что связь между этими параметрами, близка к обратной пропорциональности. Для удобства дальнейшего сравнения был введен параметр «обратного отклонения по образцу», обратно пропорциональный прямому отклонению с учетом небольшого сдвига в положительную сторону, одинакового для всех образцов. При введении такого параметра зависимость обратного отклонения по образцу от номера образца приобрела такой же характер, что и зависимость удельной проводимости от номера образца. Было установлено, что обе зависимости с одинаковой степенью точности могут быть приближены алгебраическими многочленами третьего порядка, совпадающими в пределах 80%.

Таким образом, было показано, что удельная проводимость образца шунгита может быть определена путем статистического анализа карт пространственного распределения углерода, полученных методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии.

Был предложен алгоритм определения проводимости путем анализа карт распределения углерода, состоящий из 16 последовательных шагов, начинающийся с получения совокупности карт с помощью электронного микроскопа и заканчивающийся получением искомого значения проводимости.

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН.

Литература

1. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. (ред.). Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия. 1984.
2. Melezhik V.A., Filippov M.M., Romashkin A.E. A giant paleoproterozoic deposit of shungite in NW Russia. // Ore Geology Reviews. 2004. V.24. P.135-154.

3. Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск: Карелия. 1956.
4. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2002.
5. Филиппов М.М., Медведев П.П., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии. // Литология и полезные ископаемые. 1998. №3. С.323-332.
6. Голубев Е.А., Антонец И.В., Щеглов В.И. Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов. Сыктывкар: Изд.СыктГУ. 2017.
7. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Курск. 2014.
8. 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 минерагения северо-запада России. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН. 2007. С.272-274.
9. 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.
10. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. // ПЖТФ. 2009. Т.35. №9. С.44-48.
11. 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.

12. Emelyanov S.G., Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Dobromyslov M.B. Mechanisms of microwave absorption in carbon compounds from shungite. // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2013. V.5. №4. P.04023-1 04023-3.
13. Кузьменко А.П., Родионов В.В., Харсеев В.А. Гиперфуллереновые углеродные нанобразования как порошковый наполнитель для поглощения СВЧ-излучения. // Нанотехника. 2013. №4. Выпуск 36. С.35-36.
14. Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Emelyanov S.G., Chervyakov L.M., Dobromyslov M.B. Microwave properties of carbon nanotubes grown by pyrolysis of ethanol on nickel catalyst. // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. V.6. №3. P.03037-1 03037-2.
15. Бойправ О.В., Айад Х.А.Э., Лыньков Л.М. Радиоэкранирующие свойства никельсодержащего активированного угля. // ПЖТФ. 2019. Т.45. №12. С.52-54.
16. Савенков Г.Г., Морозов В.А., Украинцева Т.В., Кац В.М., Зегря Г.Г., Илюшин М.А. Влияние добавок шунгита на электрический пробой перхлората аммония. // ПЖТФ. 2019. Т.45. №19. С.44-46.
17. Golubev Ye.A., Antonets I.V., Shcheglov V.I. Static and dynamic conductivity of nanostructured carbonaceous shungite geomaterials. // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 226. №3. P.195-203.
18. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // ПЖТФ. 2018. Т.44. №9. С.12-18.
19. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование проводимости графеносодержащего шунгита волноводным методом. // Сборник трудов Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии». Витебск: Беларусь. 2017. С.6-9.
20. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // Сборник трудов конференции «Фазовые переходы, критические и

- нелинейные явления в конденсированных средах». Институт физики Дагестанского научного центра РАН. Махачкала. 2017. С.432-436.
21. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.135-147.
 22. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене. // УФН. 2008. Т.178. №7. С.776-780.
 23. Hill E.W., Geim A.K., Novoselov K., Schedin F., Blake P. Graphene spin valve devices. // IEEE Trans. Magn. 2006. V.42. №10. P.2694-2696.
 24. Голованов О.А., Макеева Г.С., Ринкевич А.Б. Взаимодействие электромагнитных волн с периодическими решетками микро- и нанолент графена в терагерцовом диапазоне. // ЖТФ. 2016. Т.86. №2. С.119-126.
 25. Макеева Г.С., Голованов О.А. Математическое моделирование электронноуправляемых устройств терагерцового диапазона на основе графена и углеродных нанотрубок. Пенза: Изд. ПГУ. 2018.
 26. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene. Rev.Mod.Phys. 2009. V.81. №1. P.109-162(54).
 27. Ковалевский В.В. Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород. // Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Петрозаводск. 2007.
 28. 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.
 29. Голубев Е.А., Уляшев В.В., Велигжанин А.А. Пористость и структурные параметры шунгитов Карелии по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и микроскопии. // Кристаллография. 2016. Т.61. №1. С.74-85.
 30. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. (ред.). Практическая растровая электронная микроскопия. М.: Наука. 1978.

31. Стоянов П.А. Электронный микроскоп. // Физическая энциклопедия. Т5. М.: Большая Российская энциклопедия. 1998. Стр.574-578.
32. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Представление удельной проводимости графеносодержащего шунгита на основе модели трубок тока. // Электронный «Журнал радиоэлектроники». 2020. №3. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/mar20/7/text.pdf>
33. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение метода блочной дискретизации для анализа электрической проводимости графеносодержащего шунгита. // Электронный «Журнал радиоэлектроники». 2021. №3. <http://jre.cplire.ru/jre/mar21/3/text.pdf>
34. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Определение электрической проводимости графеносодержащего шунгита с использованием высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. // Электронный «Журнал радиоэлектроники». 2021. №3. <http://jre.cplire.ru/jre/mar21/9/text.pdf>
35. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение метода декомпозиции для расчета проводимости шунгита на основе электронно-микроскопических карт распределения углерода. // Электронный «Журнал радиоэлектроники». 2021. №3. <http://jre.cplire.ru/jre/mar21/13/text.pdf>
36. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение метода независимых каналов для определения электрической проводимости графеносодержащего шунгита. // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2021. №7. <http://jre.cplire.ru/jre/jun21/6/text.pdf>
37. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Влияние структуры углеродной составляющей графеносодержащего шунгита на его электрическую проводимость. // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2021. №8. <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/8/text.pdf>
38. 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. //

Электронный «Журнал радиоэлектроники», 2018, №8.
<http://jre.cplire.ru/jre/aug18/5/text.pdf>

39. 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. // Электронный «Журнал радиоэлектроники», 2018, №8.
<http://jre.cplire.ru/jre/aug18/6/text.pdf>
40. 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. // Электронный «Журнал радиоэлектроники», 2018, №9.
<http://jre.cplire.ru/jre/sep18/1/text.pdf>
41. Antonets I.V., Golubev Ye.A., Shcheglov V.I. Application of the trinary discretization method for the structural analysis of natural disordered sp² carbon // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2023.
<https://doi.org/10.1080/1536383X.2023.2273416>
42. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС. 2006
43. Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Электродинамические свойства тонких металлических пленок с различной толщиной и морфологией поверхности. // Радиотехника и электроника. 2004. Т.49. №10. С.1243-1250.
44. Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И.. Проводящие и отражающие свойства пленок нанометровых толщин из различных металлов. // Радиотехника и электроника. 2006. Т.51. №12. С.1481-1487.

Для цитирования:

Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение метода трехуровневой дискретизации для анализа связи между структурой и удельной проводимостью графеносодержащего шунгита // Журнал радиоэлектроники. – 2023. – №. 11. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2023.11.18>