

УДК 537.874; 537.624

## МОДЕЛЬНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, ПРОВОДИМОСТИ И СВЧ СВОЙСТВ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 22 августа 2017 г

**Аннотация.** Рассмотрены структурные и электрические свойства природного композита – шунгита, представляющего собой конгломерат проводящих углеродных слоев и непроводящих включений кварца. Методом электронно-микроскопического анализа получены элементные карты распределения проводимости по поверхности образцов шунгита. С учетом конфигурации углеродных слоев построены две модели интегральной проводимости шунгита: «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью». На основе построенных моделей рассмотрены условия формирования статической и динамической проводимостей шунгита. Методом электросиловой микроскопии выполнено локальное измерение статической проводимости шунгита. Определены удельные проводимости ряда образцов с различным содержанием углерода. На зависимости проводимости от содержания углерода обнаружен резкий подъем вблизи концентрации равной 40%, интерпретированный на основе перколяции углеродных образований во внутренней структуре шунгита. Исследована электрическая проводимость углеродосодержащего шунгита в соответствии с различными теоретическими моделями двухкомпонентной среды. На основе измеренных в эксперименте значений проводимости углерода и кварца найдены значения интегральной удельной проводимости образцов шунгита в

целом. Проведено сравнение полученных модельных значений интегральной проводимости с подобными значениями, измеренными в эксперименте. Отмечена корреляция применимости моделей с объемным содержанием углерода в шунгите. Выполнено исследование динамических свойств шунгита в диапазоне СВЧ. Экспериментально измерено отражение, прохождение и поглощение электромагнитных волн пластинами из шунгита. Исследования проведены в диапазоне СВЧ от 8 до 70 ГГц для шунгита с содержанием углерода от 3 до 95%. Показано, что по мере увеличения содержания углерода отражающая способность шунгита возрастает. Выявлена зависимость отражения от частоты, носящая спадающий линейный характер. Исследованы зависимости энергетических коэффициентов отражения, поглощения и прохождения от весовой концентрации углерода. Показано, что все эти зависимости следуют закону гиперболического тангенса, соответствующего перколяционному механизму проводимости. Проведено сравнение динамической проводимости со статической в широком диапазоне концентрации углерода. Показано, что при высоком содержании углерода динамическая проводимость превышает статическую примерно в 15 раз, а при низком – от нее практически не отличается. Полученные зависимости интерпретированы на основе механизма формирования динамической проводимости за счет гранулярных токов в углеродных слоях. Для определения влияния подложки на отражающие свойства шунгита выполнено теоретическое рассмотрение прохождения электромагнитной волны через двухслойную структуру. Исследованы частотные зависимости амплитуд отраженного и проходящего сигналов. Выявлена сильная аномалия отражения резонансного характера, состоящая в значительном уменьшении отражающей способности стеклянной подложки в узком диапазоне частот (около 10% от основной частоты). Для интерпретации такой аномалии предложена модель возбуждения четвертой моды стоячей электромагнитной волны по толщине стеклянной подложки. Выполнена экспериментальная проверка полученных зависимостей. Отмечено хорошее качественное согласие между теорией и экспериментом.

Выявлено, что для получения количественного согласия необходим учет значительного превышения динамической проводимости пластины над статической. Показано, что численная оценка такого превышения составляет два порядка и более, что хорошо соответствует модели гранулярных токов.

**Ключевые слова:** электрическая проводимость, шунгит, композиционная среда.

**Abstract.** The structure and electrical properties of natural composite – shungite which is the conglomeration of conducting carbon slides and non-conducting quartz inclusions are investigated. By the electron-microscopic analysis method are obtained the element cards of conductivity distribution along the shungite surface specimens. In according with carbon slides configuration are created two models of integral conductivity of shungite: “cubes with percolation” and “sand with liquid”. On the basis of these models are investigated the conditions of shungite static and dynamic conductivity. By the electro-force microscopic method it is made the local measuring of shungite static conductivity. It is found the specific conductivities of some specimens with different carbon containing. On the dependence of conductivity from carbon containing it is found the sharp expansion near the carbon concentration is equal to 40%. This expansion is explained on the basis of carbon formations percolation in the inner structure of shungite. It is investigated the electrical conductivity carbon-containing shungite in connection with different theoretical models of two-component medium. On the basis of experimentally measured carbon and quartz conductivity values it is found the values of integral specific conductivity of shungite specimens as a whole. It is made the comparison of founded model values of integral conductivity with the same values which are measured in experiment. It is found the correlation between the models application and volume containing of carbon in shungite. It is made the investigation of shungite dynamical properties in microwave range. In experiment is measured the reflection, propagation and absorption of electromagnetic waves in shungite plates. The investigations were made in microwave range from 8 to 70 GHz for shungite with carbon containing from 3 to 95%. It is shown that when the carbon containing is increased the reflecting ability

of shungite is also increasing. It is found the dependence of reflection from frequency having the falling linear character. It is investigated the dependencies of energy coefficients of reflection, propagation and absorption from the weight carbon concentration. It is shown that all of these dependencies are followed to hyperbolic tangent law which is corresponded to the percolation mechanism of conductivity. It is made the comparison of dynamic and static conductivities in the broad range of carbon concentration. It is shown that by high carbon containing the dynamic conductivity is more then static on 15 times and by low concentration is approximated to its. The measured dependencies are explained by the mechanism of dynamic conductivity which is based on the excitation of granular currents in carbon slides. For the determination of substrate influence on reflecting properties of shungite it is made the theoretical investigation of electromagnetic wave propagation through two-layer structure. It is investigated the frequency dependencies of reflected and propagated signal amplitudes. It is found the high anomaly having resonance character which consists of large decreasing of reflecting possibility of glass substrate in narrow frequency range (about 10% form main frequency). For the explanation of this anomaly it is proposed the model of excitation of fourth mode standing electromagnetic wave through the glass substrate thickness. It is made the experimental testing of founded dependencies. It is found the acceptable quality agreement between theory and experiment. It is found that for the quantity agreement it is needed the consideration of large exceeding of dynamic conductivity above static conductivity. It is shown that the numerical appreciation of this exceeding is equal to two orders or more which is in well agreement with granular currents model.

**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 перспективными для такой цели являются метаматериалы [5, 6], обычно представляющие собой искусственные наборные конструкции,

обладающие достаточно сложным внутренним строением [7, 8]. Требование упрощения конструкции и снижения цены, особенно жесткое для покрытий большой площади, стимулирует обращение к более доступным материалам. Так, весьма эффективное и достаточно дешевое экранирующее покрытие получается на основе природного минерала шунгита [9-14].

Шунгит – углеродосодержащий минерал, промежуточный по составу между антрацитом и графитом [11-13]. Это – докембрийская горная порода, возраст которой определяется в 2200-1900 млн. лет. Для простоты в грубом приближении можно считать, что это – каменный уголь, в отличие от антрацита, образовавшегося на основе торфа, имеющий в своем происхождении нефть [15, 16].

Экранирующая способность шунгита настолько велика, что практически полное поглощение СВЧ сигнала обеспечивается при толщине материала в сотни и даже десятки микрон. Однако механическая прочность столь тонких пластин крайне мала, что вынуждает использовать их в сочетании с достаточно толстой подложкой. То есть по отношению к падающей электромагнитной волне экранирующая структура на основе шунгита представляет собой двухслойку, один слой которой выполнен из шунгита, а другой из стекла или другого подобного диэлектрика.

Экранирующие свойства шунгита исследовались в ряде работ, частично обобщенных, например в [9, 10, 13, 17, 18]. Однако в большинстве случаев рассматривалась лишь поглощающая способность достаточно толстого слоя хорошо проводящего шунгита, в том числе в порошкообразном состоянии. В то же время, как показано например в [19], эффективность отражения от многослойной структуры может значительно превышать таковую для однослойной, даже если все слои выполняются из диэлектрика. Однако в цитированных выше работах по шунгиту роль подложки не выявлена.

Электрические свойства шунгита определяются разветвленной сетью проводящих прослоек углерода между хаотически разбросанными непроводящими включениями, состоящими из кварца. Прослойки углерода

образованы пачками графеновых слоев, группирующихся в округлые глобулы, которые в свою очередь образуют крупные проводящие слои между непроводящими включениями, состоящими из кварца [11-13, 20-23]. В то же время известно, что структурные особенности расположения графеновых пачек в композиционном материале, в том числе расстояния между ними и их ориентация, могут оказывать на проводимость графеносодержащей структуры весьма сильное влияние [17, 18].

Геометрические размеры графеновых пачек и содержащих их структурных образований, как правило, значительно меньше длины волны электромагнитного излучения, которое шунгит призван экранировать. Так типичные размеры графеновых пачек – до десятков нанометров, размеры глобул – до нескольких сотен и тысяч нанометров, геометрические параметры слоев измеряются микрометрами и более. Поэтому решающую роль здесь приобретает интегральная проводимость, усредненная по всему объему материала. Такая средняя проводимость шунгита в целом определяется двумя факторами: количественным содержанием проводящего углерода и пространственным распределением такового между непроводящими областями.

По содержанию углерода шунгиты делятся на высокоуглеродистые (весовая концентрация углерода более 70%), среднеуглеродистые (концентрация углерода 30-70%) и низкоуглеродистые (концентрация менее 30%) [11-13].

В наиболее общем случае экранирующие свойства шунгита определяются его проводимостью. Хаотическая структура проводящих областей обеспечивает изотропный характер проводимости. Однако слоистость структуры углеродных включений способствует формированию достаточно протяженных проводящих каналов. В общем случае такие каналы на достаточно больших расстояниях (единицы микрометров) обрываются, давая место другим каналам и так далее.

Таким образом, статическая проводимость шунгита по постоянному току обеспечивается совокупностью разрывных и лишь частично перекрывающихся углеродных каналов. Для замыкания постоянного тока необходимо наличие

непрерывных цепей каналов, проходящих от одного конца ограниченного образца до другого, что имеет место только в высокоуглеродистых шунгитах.

Динамическая же проводимость в диапазоне СВЧ обеспечивается токами, циркулирующими внутри каналов в пределах ограниченных их участков. То есть динамическая проводимость может быть достаточно высокой даже в отсутствие прямого контакта по постоянному току. Такая структура разрывных каналов свойственна шунгитам с малым содержанием углерода.

В качестве аналогии, касающейся проводимости в разрывной среде, можно указать на высокую динамическую проводимость гранулированных металл-диэлектрических пленок [24, 25], обеспечиваемую механизмом внутригранулярных токов [26].

Связь между содержанием углерода и проводимостью шунгита исследовалась в ряде работ, частично обобщенных в [13]. В работе [18] показано, что структурные особенности и ориентация графеновых пачек оказывают на проводимость графеносодержащей среды сильное влияние. Однако структура и обусловленные ею электропроводящие свойства шунгита исследованы недостаточно, в первую очередь из-за ее высокой сложности.

Для исследования проводящих свойств и структуры шунгита используется несколько взаимно дополняющих друг друга методов. Среди наиболее информативного из них следует в первую очередь отметить метод растровой электронной микроскопии [27], который позволяет получить карту пространственного распределения углерода на поверхности пластины шунгита [12]. Однако при этом как внутренняя структура в глубине толщины образца, так и интегральная удельная проводимость шунгита остаются невыясненными.

В то же время, этот метод позволяет построить геометрическую модель, в какой-то степени отражающую реальную структуру шунгита. В работе [28] приведены две таких модели, условно названные «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью». Эти модели позволили ввести классификацию электрических свойств шунгита на основе геометрических параметров его структуры. Выполненное сравнение применимости предложенных моделей и

классификации с реальными образцами шунгита, обладающими сложной внутренней структурой, дало удовлетворительные результаты.

Интегральная удельная проводимость, точнее, ее статическая часть, достаточно хорошо измеряется контактным методом [29-31], однако при этом связь ее с внутренней структурой шунгита остается неясной.

Важным методом, позволяющим одновременно определить статическую и динамическую проводимость, является исследование отражения волн СВЧ диапазона от образца, успешно зарекомендовавшее себя при исследовании гранулированных пленок типа «металл-диэлектрик» [24-26, 32]. Однако при этом внутренняя структура исследуемого материала также остается невыясненной.

Перспективным методом одновременного исследования поверхности и измерения статической проводимости является метод электросиловой спектроскопии [17]. Однако применение этого метода для исследования шунгита отражено в литературе недостаточно. В частности, построение на его основе достаточно подробной модели пространственного распределения углерода в шунгите отсутствует.

В этой связи приобретает особое значение создание наиболее простых моделей проводимости шунгита, одной из которых можно считать модель двухкомпонентной смеси. Согласно такой модели, структура материала образована двумя группами геометрически разграниченных образований, причем в пределах каждой группы удельная проводимость всех образований одна и та же, а от одной группы к другой – различается.

Первые попытки расчета электрических параметров двухкомпонентной смеси относятся к 19 веку (Максвелл, Лоренц, Рэлей и другие), однако подавляющее большинство таких моделей относится к расчету диэлектрической проницаемости. Сложность структуры смеси приводит к значительному разнообразию предложенных моделей. Довольно подробное собрание различных вариантов расчетных формул для диэлектрической проницаемости двухкомпонентной смеси содержится в [33]. Некоторое



обобщение формул для удельного сопротивления в приближении метода эффективной среды приведено в работе [34].

В работе [35] для классической двухкомпонентной смеси введено понятие «обобщенной проводимости», причем утверждается (хотя и без подробного доказательства), что это понятие в случае соответствующих замен параметров описывает как диэлектрическую проницаемость, так и электрическую проводимость. В работе [36] приведен ряд примеров такого пересчета.

Применение модели двухкомпонентной смеси для расчета проводимости шунгита содержится в работе [13]. Однако приведенная там формула дана без вывода, а к ссылке [35] очевидным образом не сводится. Не ясно также, почему из всего разнообразия существующих формул автор избрал именно ту, что приведена в работе [35].

Резюмируя сказанное, можно сделать вывод, что как пространственная структура, так и электрические свойства шунгита исследованы недостаточно, в первую очередь из-за сложности самой структуры, имеющей близкий к хаотическому пространственный характер, что затрудняет построение адекватной модели. Можно ожидать также, что динамическая проводимость шунгита, в первую очередь определяющая его экранирующие свойства, должна не только сильно зависеть от концентрации углерода, как это имеет место для статической проводимости, но и превышать таковую, особенно в низкоуглеродистых материалах.

Настоящая работа посвящена исследованию статических и динамических свойств шунгита некоторыми из упомянутых методов: растровой электронной микроскопии, электросиловой спектроскопии, контактными и СВЧ отражения. Предпринята попытка пространственного геометрического моделирования его электропроводящих свойств, в том числе на основе модели двухкомпонентной смеси. Проверка адекватности построенных моделей проводится путем сравнения с результатами экспериментальных исследований образцов в широком диапазоне концентрации углерода.

## 1. Методика измерений

Основной целью настоящей работы являлось изыскание возможности построения модели микроструктуры шунгита, позволяющей охарактеризовать его основные свойства, касающиеся проводимости. Для этого в эксперименте требовалось, во-первых, исследовать структуру и взаимное расположение проводящих областей образцов и, во-вторых, определить интегральную проводимость образцов в целом. Перечислим основные методики измерений, применявшиеся в настоящей работе.

Структура расположения углеродных областей на микроуровне исследовалась методом растровой (сканирующей) электронной микроскопии [27] с использованием энергодисперсионного элементного анализа, в рамках которого распределение проводимости по поверхности образца снималось по сопротивлению растекания [17]. Содержание углерода в образце определялось как весовое (в масс.%) на экспресс-анализаторе методом кулонометрического титрования [17]. Результатами исследования являлись элементная карта распределения проводимости по поверхности образца и удельная проводимость образца шунгита в целом. По элементной карте определялись линейные размеры проводящих областей и промежутков между ними, откуда путем перевода к трем измерениям определялись объемы той и другой фаз. Для перевода использовалась модель кубиков в узлах кубической решетки, разделенных равными промежутками. Удельная проводимость отражала влияние как общего содержания, так и пространственного распределения углерода.

Измерения по методу электросилового спектроскопии проводились на сканирующем зондовом микроскопе SmartSPM AIST-NT (Зеленоград) [17]. Пространственное разрешение составляло 0.03 нм. Измерения проводились сканированием по осям XY на площади 20x20 мкм.

В ряде описываемых далее экспериментов исследовалось отражение, прохождение и поглощение СВЧ сигнала (по мощности) в диапазоне частот от 8 до 70 ГГц. Измерения проводились с помощью комплекта спектрометров,

включавших в себя генератор качающейся частоты (ГКЧ-61, 65, 68) в сочетании с индикатором КСВН и ослабления (Я2Р-67). Измерения на СВЧ проводились по методике, описанной в работах [25, 26, 30, 31]. Контрольные измерения статической проводимости выполнялись контактным методом, описанным в работах [25, 26, 29, 30, 31].

Теоретическая интерпретация полученных результатов для однослойной структуры (пластина из шунгита) проводилась с использованием математического аппарата, описанного в работе [19]. Для двухслойной структуры (пластина шунгита на подложке) использовался аппарат, развитый в той же работе [19] для многослойной структуры. В качестве контрольного использовался также аппарат, развитый в работах [37-40], представлявший собой пошаговый алгоритм расчета коэффициентов отражения и прохождения для многослойных структур.

## **2. Параметры образцов**

Образцы были выполнены в виде полированных пластин из шунгита толщиной 20-50 мкм, площадью до 2-3 квадратных сантиметров, наклеенных на стеклянные пластинки толщиной 0.5- 1.0 мм. Весовая концентрация проводящего углерода в образцах составляла от 3% до 95%. В некоторых экспериментах исследования проводились относительно объемной концентрации. Для динамических СВЧ измерений размеры образцов выбирались, исходя из условия перекрытия волноводных окон соответствующих спектрометров во всем диапазоне исследованных частот. Более подробно параметры образцов приведены в следующих разделах при описании соответствующих экспериментов.

## **3. Особенности микроструктуры шунгита**

Микроструктура шунгита выявляется наилучшим образом на основе анализа элементных карт пространственного распределения углерода, полученных методом растровой электронной микроскопии. Частично такой анализ был выполнен в работе [28], здесь же проведем его более подробно.

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

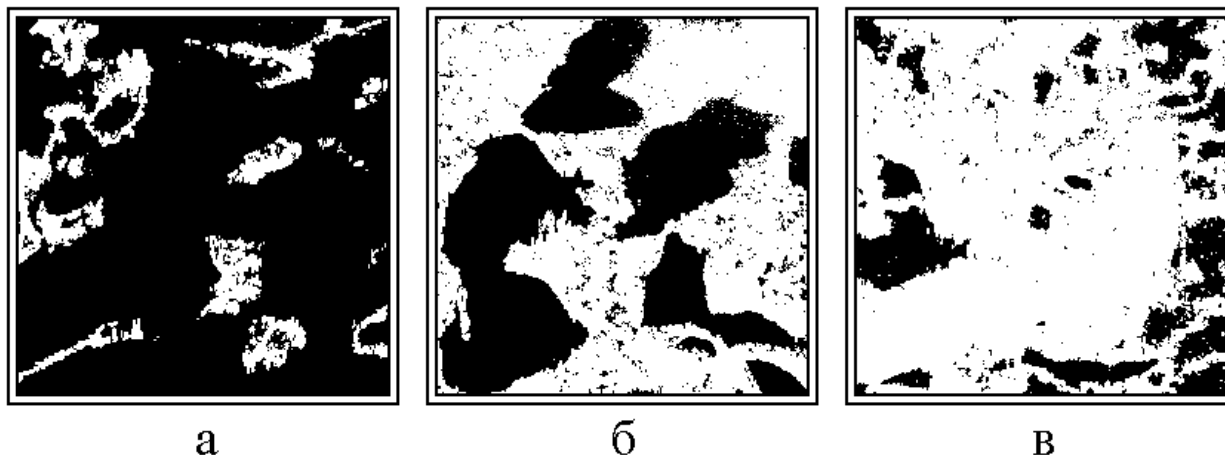


Рис.1. Карты пространственного распределения углерода при различном его содержании: а – 10%; б – 60%; в – 90%. Белые поля – углерод, черные – кварц.

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.

Для отражения соотношения проводящих свойств шунгита с пространственным распределением углерода в работе [28] были предложены две модели, условно названные «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью». В соответствии с обеими моделями структура предполагается содержащей две компоненты – проводящую, основой которой является углерод, и непроводящую, основой которой является кварц. К рассмотрению этих моделей перейдем далее.

#### **4. Модель «кубики с перколяцией»**

Схема полной структуры на глобулярном уровне в соответствии с моделью «кубики с перколяцией» показана на рисунках 2-4. Углеродосодержащие глобулы предполагаются в виде проводящих кубических областей, окруженных непроводящей средой. Центры глобул отстоят друг от друга на одинаковые расстояния. По мере увеличения концентрации углерода увеличивается размер глобул, но расстояния между их центрами не меняются. Центры глобул располагаются в узлах кубической решетки. Проводимость внутри глобул – изотропная. Анизотропия, связанная с кубической структурой решетки и кубической формой глобул – не учитывается. Проводимость материала глобул на молекулярном уровне здесь не рассматривается, для ее описания предполагается построение отдельной модели.

На рисунках далее приведено двумерное изображение структуры из глобул и промежутков между ними (вид в одной плоскости). Белые области – проводящие глобулы (углерод с порами, молекулярную структуру которых не рассматриваем). Черные области – диэлектрик (порода или поры, на данном этапе различия между ними не делаем). Возможны три принципиально различных вида решетки: полностью разомкнутая, частично смыкающаяся и полностью замкнутая. Рассмотрим их по очереди в порядке увеличения концентрации углерода.

#### **5. Полностью разомкнутая решетка**

Этот случай соответствует НИЗКОМУ содержанию углерода. Суммарный объем глобул значительно меньше суммарного объема непроводящих областей. Глобулы друг с другом не соприкасаются. Контакты между ними отсутствуют. Каждая непроводящая область окружена кольцом из проводящих глобул, однако это кольцо – не замкнутое. Толщина образующей кольца примерно того же порядка, что и размер глобул.

По мере увеличения концентрации углерода размер глобул увеличивается, однако их центры остаются на своих местах.

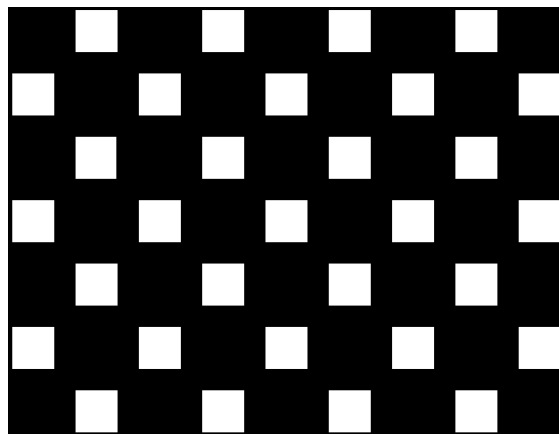


Рис.2. Полностью разомкнутая решетка.

Здесь статическая проводимость отсутствует, однако динамическая уже может проявиться, по-видимому, тем сильнее, чем размер глобул больше (хотя это может зависеть от длины волны). За превышение динамической проводимости над статической отвечает механизм гранулярных токов [26], подобный таковому в гранулированных пленках «металл-диэлектрик» [24, 25, 32]. Если такое превышение имеет место, то из его величины можно определить размер глобул. Для этого надо знать статическую проводимость материала глобул в том числе с учетом пор между слоями углерода на молекулярном уровне. С другой стороны, если размер глобул и расстояния между ними известны, то по отражению сигнала СВЧ можно определить проводимость их материала, после чего сравнить с измерениями по вольт-амперным характеристикам, что даст как бы коэффициент заполнения материала глобул углеродом на молекулярном уровне.

#### **6. Частично смыкающаяся решетка**

Этот случай соответствует СРЕДНЕМУ содержанию углерода. Глобулы частично соприкасаются друг с другом (углами, то есть в пространстве – ребрами кубов). Контакты есть, но слабые. Размеры глобул примерно соответствуют размерам непроводящих областей. Суммарный объем глобул близок к суммарному объему непроводящих областей. Кольца из глобул вокруг непроводящих областей частично или полностью замыкаются.

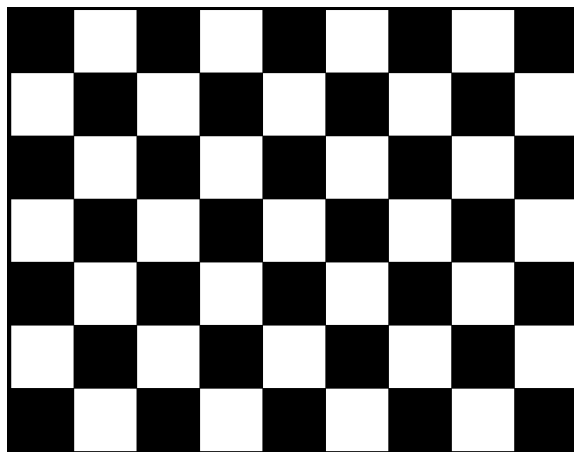


Рис.3. Частично смыкающаяся решетка.

По мере увеличения концентрации углерода размер глобул увеличивается, однако поскольку их центры остаются на своих местах, то между ними образуются перемычки. Здесь как раз происходит резкое увеличение статической проводимости, подобное эффекту перколяции [41] в металлических пленках [30, 31]. Такое увеличение должно быть заметно по вольт-амперным характеристикам. Величины статической и динамической проводимостей примерно сравниваются.

В схеме, изображенной на рисунке, глобулы смыкаются вершинами квадратов. То есть в трехмерном пространстве смыкание происходит по пространственным ребрам кубов. При этом для тока образуются зигзагообразные каналы, которые по мере увеличения смыкания глобул постепенно спрямляются.

### **7. Полностью замкнутая решетка**

Этот случай соответствует **ВЫСОКОМУ** содержанию углерода. Суммарный объем глобул значительно больше суммарного объема непроводящих областей. Глобулы друг с другом соприкасаются настолько тесно, что их кубическая форма нарушается из-за взаимного перекрытия в вершинах кубов. Между такими сомкнутыми глобулами остаются только небольшие островки непроводящих областей. Можно считать, что геометрия

структуры в значительной степени обратна геометрии разомкнутой решетки, то есть глобулы и непроводящие области здесь меняются своими ролями в формировании статической проводимости. Каждая оставшаяся непроводящая область также окружена кольцом из глобул, однако это кольцо полностью замкнуто и его образующая значительно превышает исходный (до смыкания) размер глобул.

Динамическая проводимость имеет ту же величину, что и статическая.

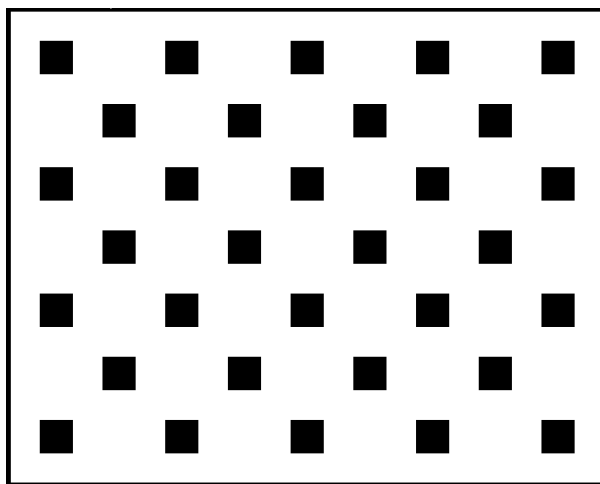


Рис.4. Полностью замкнутая решетка.

По мере увеличения концентрации углерода размер глобул увеличивается, а их центры остаются на своих местах, так что заполнение пространства проводящим материалом увеличивается. При этом проводимость также увеличивается, но не столь быстро, как в момент смыкания глобул, а значительно медленнее. В пределе проводимость структуры в целом стремится к проводимости материала глобул.

После полного смыкания глобул дальнейшее увеличение проводимости на глобулярном уровне отсутствует, однако проводимость среды в целом еще может несколько увеличиваться на молекулярном уровне за счет увеличения проводимости материала самих глобул.



Для рассмотрения такой проводимости должна быть построена отдельная модель, учитывающая уплотнение среды за счет исключения пор между отдельными слоями углерода. Характерные геометрические размеры молекулярной модели должны быть на порядок меньше, чем размеры глобулярной.

### **8. Модель «песок с жидкостью»**

В соответствии с моделью «песок с жидкостью», углерод предполагается в виде непрерывных достаточно протяженных слоев, между которыми находятся кварцевые зерна. Непроводящие кварцевые включения предполагаются в виде кубических областей, со всех сторон окруженных проводящей углеродсодержащей средой. Центры кварцевых включений отстоят друг от друга на одинаковые расстояния, образуя кубическую решетку. Между такими включениями располагаются углеродсодержащие слои. По мере увеличения концентрации углерода толщина этих слоев возрастает, а размеры кварцевых включений уменьшаются, причем расстояния между центрами включений не меняются.

Проводимость внутри углеродсодержащих слоев предполагается изотропной. Анизотропия, связанная с кубической структурой решетки и протяженной формой слоев – не учитывается. Проводимость материала углеродсодержащих слоев на молекулярном уровне здесь не рассматривается, для ее описания предполагается построение отдельной модели.

Схема полной структуры материала в соответствии с моделью «песок с жидкостью» показана на рисунках 5-8. Приведено двумерное изображение структуры из кварцевых включений и углеродсодержащих слоев между ними (вид в одной плоскости). Белые области – проводящие углеродсодержащие слои. Черные области – диэлектрические кварцевые включения.

При любом размере кварцевых включений углеродные слои образуют непрерывную сетку, обеспечивающую возможность протекания через нее постоянного тока. По соотношению геометрических параметров кварцевых включений и углеродных слоев возможны четыре принципиально различных

вида решетки: узкослойная, равнообъемная, равнослойная и широкослойная. Рассмотрим их по очереди в порядке увеличения концентрации углерода.

### 9. Узкослойная решетка

Этот случай соответствует НИЗКОМУ содержанию углерода. Суммарный объем углеродосодержащих слоев значительно меньше суммарного объема непроводящих областей. Толщина слоев углерода значительно меньше длины ребра кубической ячейки непроводящей компоненты. Удельный объем углерода значительно меньше удельного объема непроводящей составляющей, то есть объемная концентрация углерода значительно меньше 0.50.

Непроводящие области между собой не соприкасаются. Механические контакты между ними отсутствуют. Каждая непроводящая область окружена замкнутым кольцом углеродных слоев, которые непрерывно (или почти непрерывно) проходят через весь объем образца. Толщины углеродных слоев значительно меньше поперечного размера непроводящих областей.

По мере увеличения концентрации углерода толщина углеродосодержащих слоев увеличивается, однако центры непроводящих областей остаются на своих местах, так что поперечные размеры этих областей уменьшаются.

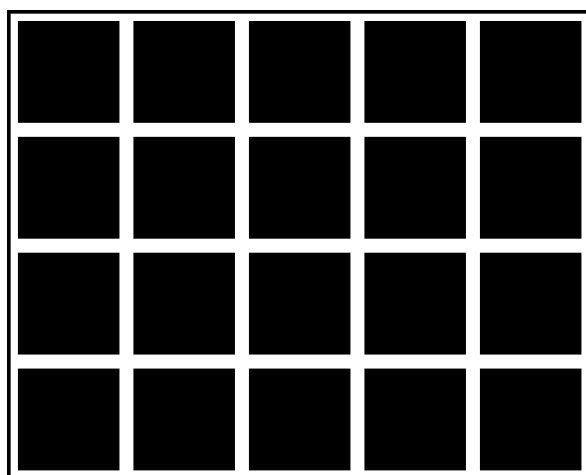


Рис.5. Узкослойная решетка.

Статическая проводимость имеет место при любой сколь угодно малой толщине углеродных слоев (в рамках физических пределов, то есть когда по толщине слоя укладывается хотя бы несколько атомных плоскостей). Поскольку слои непрерывно простираются на достаточно большие расстояния, то динамическая проводимость мало отличается от статической. Механизм гранулярных токов [26] здесь работает на тех же геометрических размерах, что и механизм простого замыкания контактов. В случае достаточно большого активного сопротивления слоев, динамическая проводимость может несколько превышать статическую из-за вклада, обусловленного емкостями между параллельными соседствующими слоями [25]. Этот вклад, то есть превышение динамической проводимости над статической, с увеличением частоты должен увеличиваться.

Статическую проводимость можно определить по вольт-амперным характеристикам, а динамическую по коэффициенту отражения СВЧ сигнала. Если толщины слоев и расстояния между ними известны, то из величины статической или динамической (с поправкой на емкость) проводимости можно определить удельную проводимость углеродсодержащего материала.

Из сравнения полученной проводимости с той, которая получается при полном отсутствии непроводящих областей, можно определить коэффициент заполнения среды углеродом на молекулярном уровне.

## **10. Равнообъемная решетка**

Этот случай соответствует СРЕДНЕМУ содержанию углерода. Удельный объем углерода равен удельному объему непроводящей составляющей, то есть объемная концентрация углерода равна 0.50. При этом длина ребра кубической ячейки непроводящей компоненты равна 0.7937 от расстояния между центрами непроводящих областей (рисунок несколько искажен с целью наглядности). Толщины окружающих непроводящую область углеродных слоев составляют 0.2063 от расстояния между теми же центрами непроводящих областей. То есть каждая непроводящая область со всех сторон окружена слоями углерода, полутолщина которых равна 0.1032 от расстояния между теми

же центрами или  $0.1300$  от длины ребра кубической ячейки непроводящей области.

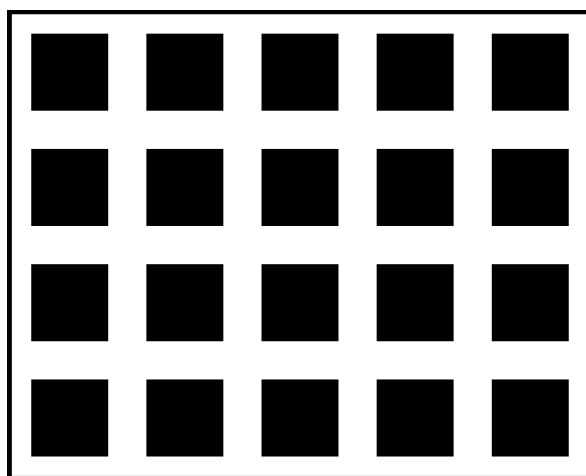


Рис.6. Равнообъемная решетка.

Статическая и динамическая проводимости ведут себя так же, как в предыдущем случае, однако возможный емкостный вклад здесь проявляется слабее из-за уменьшения относительной площади соседствующих проводящих плоскостей. То есть, можно полагать, что обе проводимости остаются близкими друг к другу независимо от способа измерения.

### 11. Равнослойная решетка

Этот случай соответствует ВЫСОКОМУ содержанию углерода, существенно большему, чем предыдущий. Толщины углеродных слоев примерно равны поперечному размеру, то есть ребру кубической ячейки непроводящих областей. Удельный объем углерода превышает удельный объем непроводящей компоненты в 7 раз, то есть объемная концентрация углерода равна  $0.875$ .

Этот случай интересен именно равенством между размером ячеек и толщиной слоев между ними, что создает определенные удобства при геометрическом расчете удельной проводимости, так как весь объем может быть разбит на кубики равного объема, заполненные той или иной фазой. При

расчете проводимости такой структуры можно использовать модель параллельных трубок тока, текущего между кубическими непроводящими включениями [35].

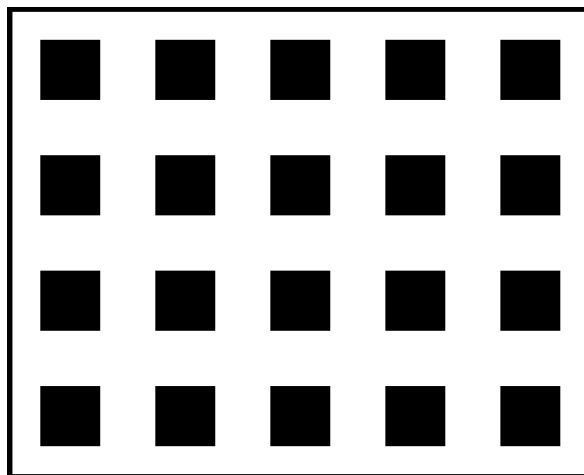


Рис.7. Равнослойная решетка.

Статическая и динамическая проводимости по-прежнему ведут себя аналогично предыдущим случаям, однако вклад емкостной составляющей здесь уже почти исчезает, так что обе проводимости между собой практически сравниваются.

## 12. Широкойнослойная решетка

Этот случай соответствует ВЫСОКОМУ содержанию углерода, еще большему, чем предыдущий. Толщины углеродных слоев значительно больше поперечного размера, то есть ребра кубической ячейки непроводящих областей. Удельный объем углерода превышает удельный объем непроводящей компоненты более чем в 7 раз, то есть объемная концентрация углерода превышает 0.875.

По мере увеличения концентрации углерода размер непроводящих областей уменьшается, но их центры остаются на своих местах, так что в пределе этот размер стремится к нулю, а толщина слоев углерода стремится к расстоянию между центрами непроводящих областей. После полного смыкания

слоев дальнейшее увеличение проводимости на уровне самих слоев отсутствует, однако проводимость среды в целом еще может несколько увеличиваться на молекулярном уровне за счет увеличения проводимости материала слоев.

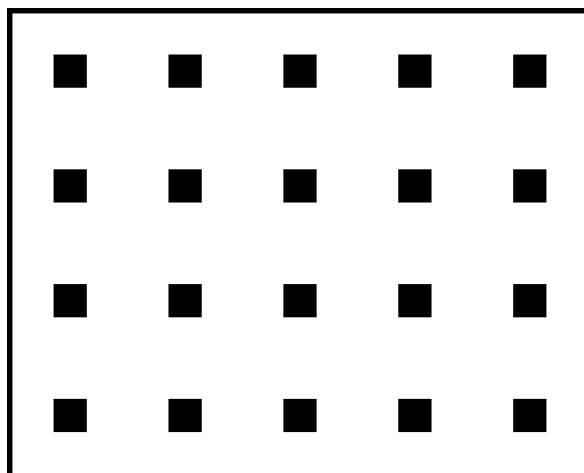


Рис.8. Широкослойная решетка.

Для рассмотрения такой проводимости должна быть построена отдельная модель, учитывающая уплотнение среды за счет исключения пор между отдельными слоями углерода. Характерные геометрические размеры молекулярной модели должны быть на порядок меньше, чем размеры модели слоев.

Статическая и динамическая проводимости по-прежнему ведут себя аналогично предыдущим случаям, однако вклад емкостной составляющей здесь практически отсутствует, так что обе проводимости между собой сравниваются.

### 13. Сравнение моделей с экспериментом

В связи с принципиально различным характером двух предложенных моделей, представляет интерес выполнить сравнение их применимости на примере реальных образцов шунгита. Проведем такое сравнение, следуя методике, предложенной в работе [28]. Согласно такой методике, 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%.

Для большей объективности полученных данных, параллельно с анализом элементных карт на тех же образцах выполнялось измерение статической проводимости контактным методом. Такие измерения позволили непосредственно сопоставить получаемую концентрацию углерода с реально существующей проводимостью. Полученные результаты сведены в таблицу №1.

**Таблица №1.** Параметры микроструктуры и проводимости образцов.

№№ обр.	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 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 обеим 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».

Из проведенного рассмотрения можно полагать, что обе модели «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью» никак не исключают, но вполне успешно дополняют друг друга. То есть можно полагать, что предложенные две модели могут быть полезными для более или менее обобщенного описания соотношения между структурой шунгита и его электропроводящими свойствами на микроуровне.

#### **14. Локальное измерение статической проводимости**

Описанный в предыдущих разделах анализ элементных карт позволил сопоставить геометрические параметры микроструктуры шунгита с его электрической проводимостью. Однако параметры микроструктуры измерялись на площадках, имеющих микронные размеры, тогда как измерение проводимости контактным методом выполнялось на участках площадью порядка нескольких квадратных сантиметров. То есть микроструктура определялась локально, а проводимость – интегральным образом. Однако для повышения объективности данных представляет интерес измерить то и другое на одних и тех же участках образца, или по крайней мере имеющих одинаковую площадь. Такую возможность представляет метод электросиловой



спектроскопии, позволяющий измерять проводимость на площадке, определяемой размерами контакта, по его вольт-амперным характеристикам. Этот метод позволяет определить статическую проводимость, результаты измерения которой приведены далее.

### 15. Анализ вольт-амперных характеристик

Для определения статической проводимости использовались снятые с помощью силового микроскопа вольт-амперные характеристики, то есть зависимости тока через контакт от приложенного к этому контакту напряжения. Измеренные характеристики были линейными и полностью взаимными.

Наклон вольт-амперных характеристик позволял определить сопротивление контакта между зондом микроскопа и поверхностью образца. Обратная величина этого сопротивления определяла удельную проводимость образца в целом с точностью до калибровочного коэффициента, составляющего несколько порядков, с ростом концентрации углерода несколько увеличивающимся.

Результаты измерений обратной сопротивлению величины по вольт-амперным характеристикам, а также статической проводимости контактным методом для некоторых образцов с различным содержанием углерода приведены в таблице №2.

**Таблица №2.** Обратная величина сопротивления и проводимость.

1	2	3	4	5	6	7	8
№	%	V(B)	J(нА)	$R^{-1}(\text{МОм})^{-1}$	К	$R^{-1}K(\text{Ом м})^{-1}$	$\sigma_s (\text{Ом м})^{-1}$
1	18	0.0188	2.22	0.106	35	4	6
2	30	0.0196	4.89	0.224	35	8	9
3	35	0.0032	10.22	2.874	35	100	29
4	62	0.0072	12.89	1.610	110	177	400
5	96	0.0032	13.33	3.745	152	570	460

Столбцы таблицы соответствуют следующим параметрам:

- 1 – номера образцов (в порядке увеличения концентрации углерода);
- 2 – процентное содержание углерода (весовое);
- 3 – напряжение на контакте микроскопа в вольтах;
- 4 – ток через контакт в наноамперах;
- 5 – обратная величина сопротивления в обратных мегамах;
- 6 – калибровочный коэффициент;
- 7 – проводимость по вольт-амперным характеристикам;
- 8 – проводимость по контактными измерениям.

При построении таблицы калибровочный коэффициент определялся по контрольным измерениям как среднее арифметическое из трех образцов с близким содержанием углерода путем сравнения с измерениями проводимости для тех же образцов контактными методом. Приведенная в столбце №7 проводимость определялась как произведение обратной величины сопротивления, измеренного по вольт-амперным характеристикам, на калибровочный коэффициент.

Из таблицы видно, что, несмотря на монотонное увеличение содержания углерода по мере увеличения номера образца, разброс величины, обратной сопротивлению, довольно значителен. То есть сопротивление меняется не монотонно, а претерпевает некоторые скачки в ту или иную сторону. Однако все же тенденция увеличения проводимости, измеренной обоими методами, по мере увеличения концентрации углерода (столбцы №6 и №7) прослеживается вполне очевидным образом. Так измеренная по вольт-амперным характеристикам проводимость при увеличении концентрации углерода с 18% до 96% увеличивается с  $4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  до  $570 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , то есть примерно в 140 раз, а проводимость, измеренная на тех же образцах контактными методом увеличивается с  $6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  до  $460 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , то есть примерно в 80 раз.

Для большей наглядности зависимости проводимости от концентрации углерода обратимся к рис.9, где показаны экспериментальные точки, построенные по таблице №2 (столбцы №7 и №8), а также аппроксимирующие

их линии. Сплошные точки соответствуют измерениям по вольт-амперным характеристикам (столбец №7), открытые точки получены контактным методом (столбец №8).

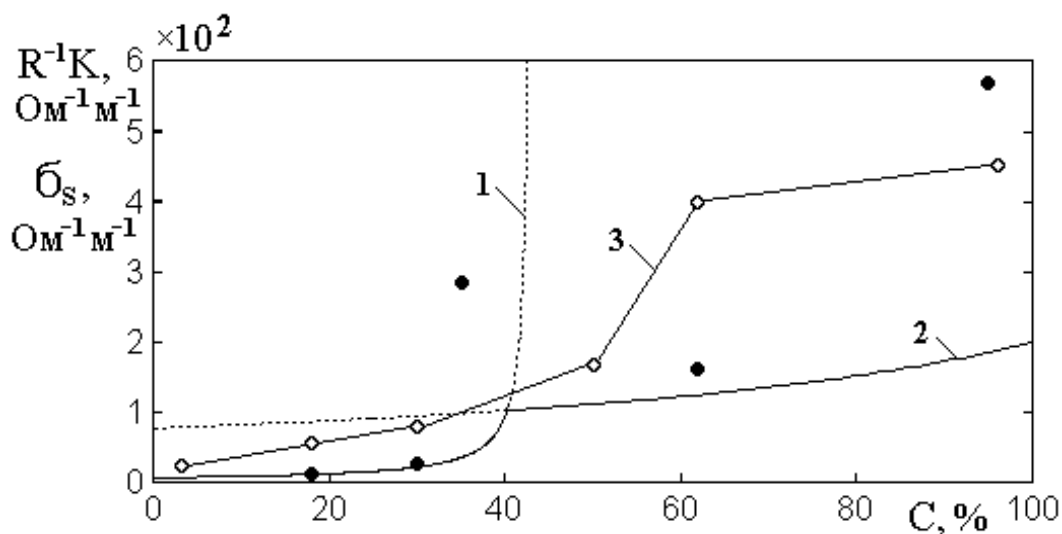


Рис.9. Зависимости проводимости образцов от концентрации углерода, построенные по вольт-амперным характеристикам (сплошные точки) и по контактными измерениям (открытые точки).

Из рисунка можно видеть, что открытые точки довольно близко подходят к сплошным точкам (различие составляет не более двух-трех раз). То есть измерения по вольт-амперным характеристикам вполне пригодны для оценки интегральной удельной проводимости образца в целом. Поэтому далее рассмотрим особенности именно этих данных.

Из расположения сплошных точек можно видеть, что оно претерпевает резкий подъем вблизи концентрации 44% , что соответствует выбросу вверх точки при  $C = 35\%$ .

Кривые 1 и 2, проходящие через места максимально близкие к точкам, построены по эмпирическим формулам с учетом закона обратной пропорциональности. Кривая 3 соответствует измерению проводимости контактным методом и построена путем простого соединения экспериментальных точек (открытых) отрезками прямых линий.

Итак, из рисунка видно, что имеет место резкий подъем проводимости

вблизи концентрации 44%. В области концентраций 95%-100% также имеется некоторый подъем, однако о его характеристиках не позволяет сделать уверенный вывод очень сильный разброс точек (кроме одной, остальные точки не показаны). Таким образом, можно сделать более или менее уверенный вывод только о том, что проводимость резко увеличивается вблизи концентрации 44%.

## **16. Геометрическая модель проводимости**

Будем предполагать, что структура состоит из хорошо проводящих замкнутых областей (гранул), каким-то образом распределенных в плохо проводящей среде (матрице). При концентрации меньше 35-45% гранулы разобщены, так что общая проводимость малая – приближается к проводимости материала матрицы. Начиная с концентрации 35-45% гранулы смыкаются, образуются проводящие мостики, общая проводимость резко увеличивается. При концентрации значительно выше 45-55% все гранулы уже сомкнуты, проводимость структуры в целом приближается к проводимости материала гранулы и дальше не увеличивается. То есть эффект полностью аналогичен эффекту перколяции [41] в гранулированных пленках [24-26, 32].

В качестве модельного представления можно предположить гранулы, имеющими сферическую форму, распределенные в матрице по узлам кубической решетки. Геометрический расчет показывает, что концентрация, при которой гранулы смыкаются, образуя мостики, равна 52%. Расположенные в такой же решетке кубические гранулы могут смыкаться по площадям граней, по ребрам кубов и по вершинам, то есть пространственным диагоналям кубов. В этих случаях концентрации, приводящие к смыканию гранул соответственно равны: 100%, 35% и 19%. Из этих трех вариантов с экспериментальным значением 44% наилучшим образом согласуется модель кубических гранул, смыкающихся по диагонали грани куба, которая обеспечивает 35%.

## **17. Модель двухкомпонентной смеси**

Рассмотрим теперь еще одну модель, довольно широко распространенную в литературе [33]. Будем полагать, что структура шунгита

образована более или менее геометрически правильными образованиями из углерода и кварца, резко отличающимися по электрическим параметрам. То есть можно считать, что шунгит образован углеродными включениями в кварцевой матрице или наоборот кварцевыми включениями в углеродной матрице. Для анализа электрических свойств таких структур традиционно используется модель двухкомпонентной смеси. По такой модели обычно рассчитывается диэлектрическая проницаемость среды, однако, как показано далее, с некоторыми усовершенствованиями ее можно применить и для расчета удельной проводимости.

С целью наилучшего соответствия результатов модельного расчета со свойствами реальных материалов было предложено множество вариантов модели двухкомпонентной смеси, около двух десятков из которых приведены в [33]. Выберем далее из всего многообразия вариантов несколько наиболее простых и сравним получаемые по ним результаты со значениями проводимости, полученными контактным методом.

### 18. Параметры образцов

Итак, для сравнения с моделью двухкомпонентной смеси были выбраны три образца с типичными параметрами, отличающиеся в широких пределах по концентрации углерода: образец №1 – 37%, №2 – 51%, №3 – 80%. Основные параметры образцов приведены в таблице №3.

**Таблица №3.** Параметры образцов.

1	2	3	4	5	6
№№ обр.	$\sigma_S$ ( $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ )	$\sigma_C$ ( $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ )	$\sigma_Q$ ( $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ )	$V_C$ ( $\text{МКМ}^3$ )	$V_Q$ ( $\text{МКМ}^3$ )
1	71	250	2.5	330	475
2	100	250	2.5	243	195
3	333	333	2.5	333	55

Столбцы таблицы соответствуют следующим параметрам:

1 – номера образцов;

2 –  $\sigma_S$  – удельная проводимость образца в целом, измеренная контактным методом;

3 –  $\sigma_C$  – удельная проводимость углерода;

4 –  $\sigma_Q$  – удельная проводимость кварца;

5 –  $V_C$  – объем углеродных образований;

6 –  $V_Q$  – объем кварцевых образований.

## 19. Модели расчета проводимости

Расчет интегральной проводимости проводился для двух вариантов конфигурации распределения фаз.

В соответствии с первым вариантом среда предполагалась состоящей из совокупности лежащих друг на друге плоских слоев с чередующейся проводимостью, причем рассматривались два принципиально различных случая: когда ток протекал вдоль плоскостей слоев или в перпендикулярном к этим плоскостям направлении. Такое рассмотрение позволило свести задачу к расчету системы двух параллельно и последовательно соединенных резисторов. Предположение о равенстве площадей слоев по их плоскостям позволило вместо толщины слоев использовать объемы той и другой фаз.

В соответствии со вторым вариантом среда предполагалась состоящей из сферических включений, вкрапленных в безграничную матрицу, причем проводимости включений и матрицы полагались различными. Такой подход опирался на расчет диэлектрической проницаемости совокупной среды, а также на положение об эквивалентности проницаемости и проводимости [35], правомерность которого, вообще говоря, требует доказательства, в [35] отсутствующего. В качестве исходных формул для проницаемости были взяты некоторые наиболее простые формулы из работ [33, 34]. Перевод присутствующей в этих формулах диэлектрической проницаемости  $\epsilon_S$ , записанной через проницаемости компонент смеси  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , выполнялся в

соответствии с заменами [36]:

$$\varepsilon_S \rightarrow \frac{\sigma_S}{\sigma_2}; \quad \varepsilon_I \rightarrow \frac{\sigma_2}{\sigma_1}. \quad (1)$$

В результате для расчета проводимости были получены восемь приведенных далее модельных формул (для полноты указываем авторов и источник, откуда использовались формулы для проницаемости). При этом индекс «1» относится к включениям (углерод, в таблице №1 имеет нижний индекс  $C$ ), индекс «2» – к матрице (кварц, в таблице №1 имеет нижний индекс  $Q$ ).

**Модель №1** (слои, последовательное соединение, Ключев [33]):

$$\sigma_S = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (V_1 + V_2)}{\sigma_1 V_2 + \sigma_2 V_1}. \quad (2)$$

**Модель №2** (слои, параллельное соединение, Ключев [33]):

$$\sigma_S = \frac{\sigma_1 V_1 + \sigma_2 V_2}{V_1 + V_2}. \quad (3)$$

**Модель №3** (сферы, Камилов [34]):

$$\sigma_S = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (V_1 + V_2)}{(V_1 - V_2)(\sigma_1 - \sigma_2) + \sqrt{(V_1 - V_2)^2 (\sigma_1^2 + \sigma_2^2) + 8V_1 V_2 \sigma_1 \sigma_2}}. \quad (4)$$

**Модель №4** (сферы, Максвелл [33, 36]):

$$\sigma_S = \sigma_2 \cdot \left[ 1 + \frac{3V_1(\sigma_1 - \sigma_2)}{(V_1 + V_2)(\sigma_1 + 2\sigma_2)} \right]. \quad (5)$$

**Модель №5** (сферы, Лоренц-Лорентц [33, 36]):

$$\sigma_S = \sigma_2 \cdot \left[ 1 + \frac{3V_1(\sigma_1 - \sigma_2)}{(V_1 + V_2)(\sigma_1 + 2\sigma_2) - V_1(\sigma_1 - \sigma_2)} \right]. \quad (6)$$

**Модель №6** (сферы, Лихтенекер [33]):

$$\sigma_S = \sigma_2 \cdot \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{\frac{V_1}{V_1 + V_2}}. \quad (7)$$

**Модель №7** (сферы, статистический разброс, Оделевский [33, 35, 42]):

$$\sigma_S = \sigma_2 \cdot a \sqrt{a^2 + \frac{\sigma_1}{2\sigma_2}}, \quad (8)$$

где:

$$a = \frac{1}{4(V_1 + V_2)\sigma_2} \cdot [(2V_1 - V_2)\sigma_1 - 2(V_1 - 2V_2)\sigma_2]. \quad (9)$$

**Модель №8** (сферы, Ландау-Лифшиц [43]):

$$\sigma_S = \sigma_2 \cdot \left[ 1 + \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot \frac{3(\sigma_2 - \sigma_1)\sigma_1}{(3\sigma_2 + 2\sigma_1)\sigma_2} \right]. \quad (10)$$

## 20. Проводимость в соответствии с различными моделями

Результаты расчета в соответствии с моделями №1-№8 по формулам (1)-(10), приведены в таблице №4.

**Таблица №4.** Расчетные значения проводимости.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
№№ обр.	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$	$\sigma_6$	$\sigma_7$	$\sigma_8$	$\sigma_S$ ( $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ )	№№ модели
1	4.2	250	50.7	5.5	7.4	16.5	143	-147	71	2, 3, 7
2	5.5	140	8.7	6.5	11.2	32.1	763	-200	100	2
3	17.2	572	1.75	8.8	44.5	302	2760	-848	333	2, 6



Столбцы таблицы соответствуют следующим параметрам:

1 – номера образцов;

2-9 –  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_8$  – проводимости, рассчитанные по формулам (1)-(10), нижний индекс соответствует номеру модели;

10 –  $\sigma_{\Sigma}$  – удельная проводимость образца в целом, измеренная в эксперименте (совпадает со столбцом 2 в таблице №3);

11 – номер модели, наиболее близко соответствующей эксперименту.

Из рассмотрения таблицы видно, что полученные значения отличаются значительным разнообразием, по величине достигающим двух-трех порядков. Значительно меньшие расчетные значения, чем измеренные, обеспечивают модели №1, 3, 4, 5. Модель №8 дает отрицательные значения, так что, по-видимому, в формуле (10) следует брать модуль. Наилучшее соответствие в общем случае (для всех трех образцов) обеспечивает модель №2 – слои с параллельным соединением. Такое совпадение обеспечивается слоистой структурой реального шунгита, соответствующей модели «песок с жидкостью». Однако для образца №1 также неплохо подходит модель №3, учитывающая сферическую форму включений – сферы Камилова. Такое соответствие, по-видимому, обусловлено довольно малым содержанием углерода в этом образце, так что графеновые слои в значительном числе случаев оказываются ограниченными с обоих концов. Модель №7 отражает определенную хаотичность распределения компонент. Для образца №3 довольно хорошо подходит модель №6 – сферы Лихтенекера, в отличие от других моделей, содержащая степенную зависимость от соотношения проводимостей компонент. Можно полагать, что здесь роль сферических включений является обратной, то есть ограниченными в пространстве являются не углеродные образования, а кварцевые, что соответствует высокому содержанию углерода.

Таким образом, можно считать, что в наиболее общем случае структуру шунгита можно моделировать, как состоящую из параллельно соединенных

слоев (модель «песок с жидкостью»), однако при малом содержании углерода следует также учитывать сферическую форму углеродных образований, а при большом – кварцевых.

## **21. Динамические свойства шунгита**

Для целей экранирования электромагнитного излучения кроме статической проводимости необходимо знание также динамической проводимости, которая в диапазоне СВЧ может в десятки и сотни раз превышать статическую [24, 25]. Такое превышение обусловлено механизмом внутригранулярных токов [26], который в шунгите, содержащем достаточно протяженные проводящие слои, может проявляться с высокой эффективностью. Значительную роль в формировании динамической проводимости могут играть не только протяженные слои, но и составляющие их высокопроводящие графеновые пачки, особенно в случае их определенной геометрической упорядоченности [18]. Связь между содержанием углерода и отражающими свойствами шунгита отмечена в работе [13], однако там соотношение между статической и динамической проводимостями не исследовалось. Рассмотрим динамическую проводимость шунгита и ее роль в формировании отражения СВЧ сигнала более подробно.

## **22. Частотные характеристики отражения**

Одной из главных задач настоящей работы было исследование динамической проводимости в возможно более широком диапазоне частот. Измерения показали, что описываемые далее характеристики динамической проводимости в 8-70 ГГц от частоты зависят, но довольно слабо, причем эта зависимость в широких пределах близка к линейной. Некоторые типичные результаты для коэффициента отражения  $R$  показаны на рис.10. Диапазон частот от 28 до 40 ГГц был выбран как наиболее характерный. Точки получены путем усреднения экспериментальных результатов по нескольким образцам (3-5). Разброс точек по разным образцам составлял до 10%.

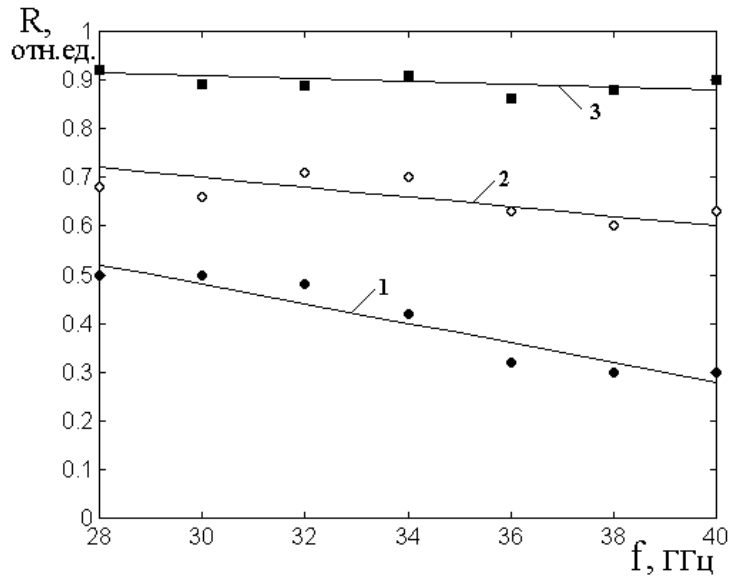


Рис.10 Частотные зависимости коэффициента отражения для образцов шунгита с различной весовой концентрацией углерода. 1 – 3-20%; 2 – 30-40%; 3 – 60-95%.

Кривая 1 соответствует низкоуглеродистому шунгиту, кривая 2 – среднеуглеродистому, кривая 3 – высокоуглеродистому. Сплошные линии 1-3 построены по следующим эмпирическим формулам:

$$R_1 = -0.020 \cdot f + 1.08; \quad (11)$$

$$R_2 = -0.010 \cdot f + 1.00; \quad (12)$$

$$R_3 = -0.003 \cdot f + 1.00, \quad (13)$$

где частота  $f$  измеряется в ГГц, а  $R$  – в относительных единицах по мощности, нормированных на единицу, соответствующую отражению от сплошного металла.

Из рисунка видно, что наибольшее отражение (кривая 3) имеет место при высоком содержании углерода, а по мере уменьшения такового отражение спадает: кривая 2 лежит ниже кривой 3, а кривая 1 – еще ниже. Все экспериментальные точки с довольно хорошей степенью приближения описываются линейными зависимостями, по мере увеличения частоты спадающими. При этом наиболее высокий угловой коэффициент, равный  $0.020$ , принадлежит кривой 1, соответствующей малому содержанию

углерода. Можно полагать, что такая зависимость отражает свойства не углерода, а в первую очередь кварца, так как углеродные включения здесь крайне малы. Средний угловой коэффициент, равный  $0.010$ , принадлежит кривой 2, соответствующей среднему содержанию углерода. То есть здесь проводящие углеродные области и непроводящие кварцевые присутствуют примерно в равных (или близких к тому) количествах. Здесь спад кривой проявляется слабее, так как к падению отражения по частоте за счет кварца примешивается более или менее равномерное отражение за счет высоких проводящих свойств шунгита. Наименьший угловой коэффициент, равный  $0.003$ , принадлежит кривой 3, соответствующей высокому содержанию углерода. Здесь в формировании отражения главную роль играет проводящий углерод, вносящий в отражение значительно больший вклад, чем непроводящий кварц, в результате чего коэффициент отражения приближается к таковому для сплошного металла. То есть можно полагать, что коэффициент отражения при большом содержании углерода (кривая 3) достаточно высок и от частоты практически не зависит, что в какой-то мере согласуется с данными работы [10].

Следует заметить, что все приведенные здесь зависимости получены при толщине пластин шунгита порядка 20-50 мкм, то есть уже при столь малой толщине слой шунгита обладает довольно высокой отражающей способностью. При желании повысить отражающую способность низкоуглеродистого или среднеуглеродистого шунгита толщина образцов должна выбираться большей в соответствии с законом экспоненциального спада, подробное описание математического аппарата которого можно найти, например, в работах [19, 44].

### **23. Концентрационные характеристики отражения, прохождения и поглощения**

Рассмотрим теперь специфику отражения волн от шунгита в зависимости от содержания в нем углерода. Обратимся к рис.11, где показаны зависимости коэффициентов отражения  $R$ , прохождения  $T$  и поглощения  $A$  от весовой концентрации углерода в исследованных образцах

Точки соответствуют экспериментальным значениям, усредненным по четырем частотам: 28, 29, 33 и 38 ГГц. Заметный разброс данных по частоте наблюдался только в низкоуглеродистых образцах, как это можно видеть из рис.1, однако и здесь он не превышал 20%. Аппроксимирующие кривые построены по следующим эмпирическим формулам:

$$R = 20 \cdot th[0.07 \cdot (C - 45)] + 0.75; \quad (14)$$

$$T = -13 \cdot th[0.07 \cdot (C - 45)] + 0.16; \quad (15)$$

$$A = 1 - R - T. \quad (16)$$

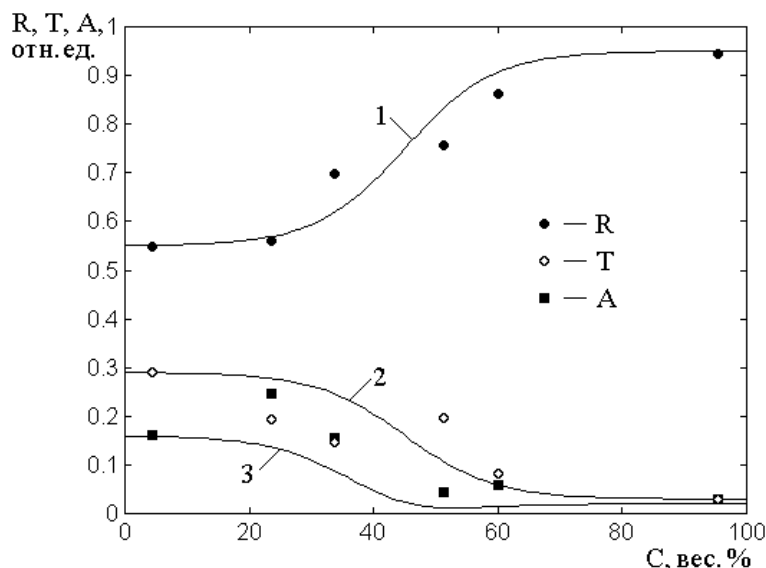


Рис.11. Зависимости коэффициентов отражения  $R$  (кривая 1), прохождения  $T$  (кривая 2) и поглощения  $A$  (кривая 3) от весовой концентрации углерода.

Из рисунка можно видеть, что кривые для отражения (1) и прохождения (2) довольно близко описываются законом гиперболического тангенса. Такое поведение соответствует перколяционному механизму проводимости, опирающемуся на модель изолированных проводящих областей, по мере увеличения концентрации проводящей фазы, смыкающихся друг с другом [41]. Подобный характер кривых свойственен также металлическим пленкам, образованным совокупностью перекрывающихся островков [29-31].

## 24. Динамическая и статическая проводимость

Приведенные на рис.11 кривые позволяют определить динамическую проводимость исследованных образцов. Такую проводимость легче всего определить из коэффициента отражения с помощью формулы:

$$\sigma = \frac{1}{Z_0 d} \cdot \frac{2 \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}, \quad (17)$$

полученной на основе модели гранулярных токов [26]. В этой формуле  $R$  – коэффициент отражения,  $d$  – толщина пластины шунгита,  $Z_0$  – импеданс свободного пространства в системе СИ.

Полученные значения динамической проводимости интересно сопоставить с величинами статической проводимости, измеренными контактным методом, при различных значениях концентрации углерода. Соответствующие зависимости показаны на рис.3. Здесь сплошные точки соответствуют результатам измерения статической проводимости  $\sigma_s$  для различных образцов. Открытые точки соответствуют значениям динамической проводимости, полученным из измерения коэффициента отражения с помощью формулы (17). Аппроксимирующие кривые построены по следующим эмпирическим формулам:

кривая 1 (сплошная):

$$\sigma_s = 2.7 \cdot C + 27; \quad (18)$$

кривая 2 (пунктирная):

$$\sigma_d = 40 \cdot C + 400. \quad (19)$$

При этом кривая 1 соответствует представлению о прямой пропорциональности статической проводимости концентрации углерода. Кривая 2 – динамической проводимости, описываемой формулой (17).

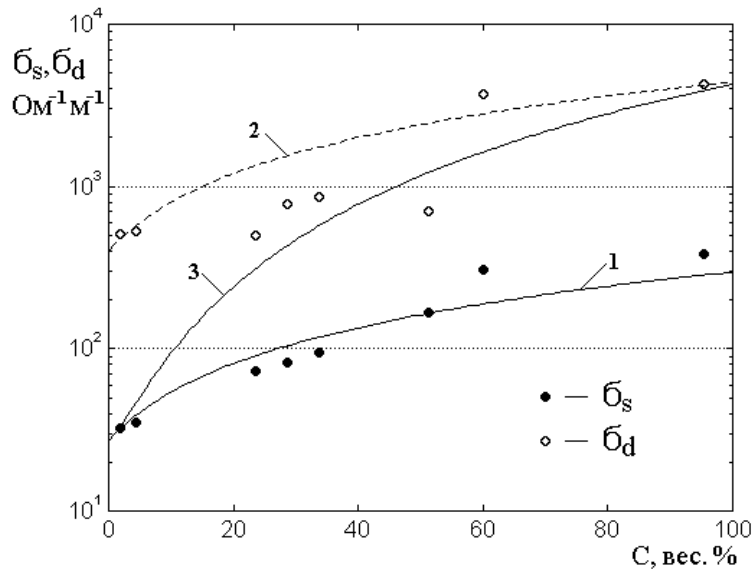


Рис.12. Зависимости статической  $\sigma_s$  (кривая 1) и динамической  $\sigma_d$  (кривые 2 и 3) проводимостей от весовой концентрации углерода.

Из сравнения кривых 1 и 2 можно видеть, что динамическая проводимость  $\sigma_d$  превышает статическую  $\sigma_s$  примерно в 15 раз, причем такое превышение сохраняется неизменным во всем интервале концентраций проводящей фазы. Однако следует учесть, что формула (7) получена в работе [26] в приближении значительного превышения размеров проводящих областей над размерами промежутков между ними. То есть эта формула применима только при достаточно высоких концентрациях углерода, то есть в правой части рисунка, по-видимому, для концентраций более 68-80%. С другой стороны, очевидно, что при малой концентрации размеры проводящих областей становятся настолько малыми, что гранулярные токи уже не могут существенно увеличить динамическую проводимость из-за слишком большого рассогласования между размерами этих областей и длиной волны. Поэтому можно полагать, что при малых концентрациях динамическая проводимость в любом случае должна стремиться к статической и различие между ними при стремлении концентрации к нулю исчезает. Поэтому логично было бы провести эмпирическую зависимость так, чтобы при нулевой концентрации она совпадала бы со статической, а при большой – с динамической, определенной

по формуле (17). Такая зависимость, построенная по эмпирической формуле:

$$\sigma_d = \sigma_s + 0.4 \cdot C^2, \quad (20)$$

показана на рис.12 в виде сплошной линии 3. Следует заметить, что здесь линейная пропорциональность между проводимостью и концентрацией углерода нарушена введением квадратичного члена. Можно полагать, что такое введение оправдано соответствием кривой 3 эксперименту. Исключением являются две точки вблизи концентрации 5%, соответствующие проводимости  $600 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Однако, как отмечено выше, это несоответствие обязано своим появлением использованию формулы (17), которая в этой области концентраций уже неприменима. В остальном можно считать, что кривая 3 описывает реальные данные вполне правдоподобно.

Таким образом, можно полагать, что в рамках исследованных образцов, при высоком содержании углерода динамическая проводимость превышает статическую примерно в 15 раз, тогда как при низком – от нее практически не отличается.

## 25. Проводимость по коэффициенту отражения

Для дополнительной оценки влияния концентрации углерода на проводимость было исследовано отражение СВЧ сигнала от исследованных образцов с учетом того, что в формировании отраженного сигнала определенную роль играет стеклянная подложка. Соответствующая зависимость коэффициента отражения  $R$  (по мощности) от концентрации углерода показана на рис.13. Здесь точки соответствуют эксперименту на частоте 27-38 ГГц. Из измеренных значений вычтен коэффициент отражения от стеклянной подложки ( $R = 0.53$ ).

Аппроксимирующая кривая построена по формуле:

$$y = 0.50 \cdot th\left(\frac{x - 50}{20}\right) + 0.50. \quad (21)$$



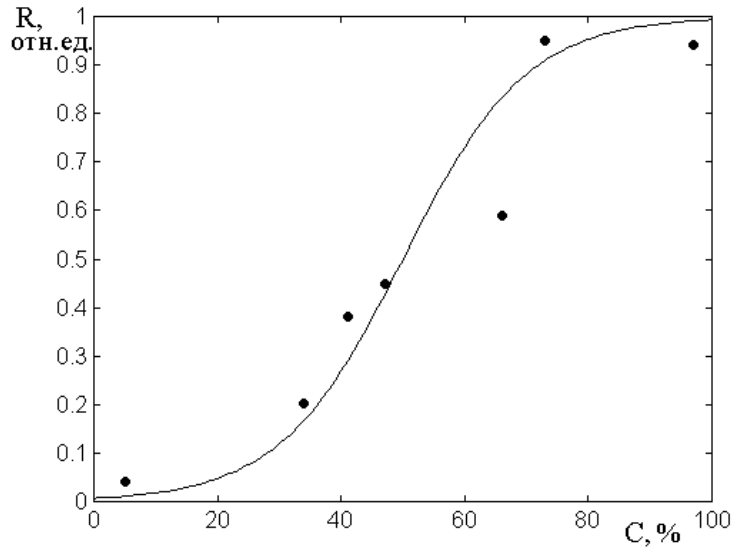


Рис.13. Зависимость коэффициента отражения от концентрации углерода (частота – 27-38 ГГц, точки – эксперимент).

Из рисунка можно видеть, что за вычетом отражения от стекла, кривая имеет резкий перепад в окрестности концентрации  $C = 50\%$ . Это означает, что как раз вблизи такой концентрации проводимость резко возрастает. Таким образом, результаты измерения коэффициента отражения можно считать дополнительным подтверждением факта резкого роста статической проводимости при концентрации углерода около  $44\%$ .

Заметим однако, что выполненное здесь механическое вычитание из общего коэффициента отражения для структуры в целом коэффициента отражения от подложки в отдельности, не является вполне правомерным, так как не учитывает возможные фазовые соотношения волн, могущие возникнуть на границе между шунгитовой пластиной и стеклянной подложкой. Поэтому далее рассмотрим роль стеклянной подложки более подробно.

## 26. Аналитический расчет коэффициентов отражения и прохождения

Прежде чем обратиться к подробному анализу распространения волны через двухслойную структуру, состоящую из пластины шунгита на стеклянной подложке, приведем аналитическое решение общей задачи об определении коэффициентов отражения и прохождения в общем случае, опираясь на работу

[19]. Согласно введенным там правилам расчета, структуру следует рассматривать не изолировано, а в совокупности с двумя лежащими по обе стороны от нее средами. То есть следует пользоваться аналитическим аппаратом, предназначенным для четырехслойной структуры. Заметим, что необходимость рассмотрения четырехслойной структуры вместо кажущейся очевидной двухслойной обусловлена требованием корректности расчета потоков энергии и следующих из них коэффициентов отражения и прохождения в средах, обладающих проводимостью. Более подробно вопрос об энергетических соотношениях в средах с комплексным волновым числом рассмотрен в работах [45, 46].

Геометрия расчета для этого случая показана на рис.14. Система координат  $Oxuz$  ориентирована таким образом, что плоскость  $Ouz$  параллельна плоскости структуры (пластинам из шунгита и стекла), а ось  $Ox$  этой плоскости перпендикулярна. Здесь среды №1 и №4 – окружающее пространство, имеющее диэлектрическую и магнитную проницаемости равными единице, а проводимость равной нулю. Среда №2 – пластина из шунгита, среда №3 – пластина из стекла. В этих двух средах проницаемости и проводимости отличны от таковых в средах №1 и №4 и отличаются друг от друга.

Во всех средах распространяются волны обоих направлений. Ориентации электрического  $\vec{E}$  и магнитного  $\vec{H}$  полей, а также волновых векторов  $\vec{k}$  показаны в каждой среде тройкой соответствующих векторов. Поля и векторы волн положительного относительно оси  $Ox$  направления обозначены индексом «i», отрицательного – индексом «r». Второй знак индекса – номер среды.

На структуру из среды №1 падает волна с полями  $\vec{E}_{i1}^{(0)}$ ,  $\vec{H}_{i1}^{(0)}$  и волновым вектором  $\vec{k}_{i1}^{(0)}$ . Отраженная от структуры волна имеет поля  $\vec{E}_{r1}$ ,  $\vec{H}_{r1}$  и волновой вектор  $\vec{k}_{r1}$ . Волна, проходящая через структуру, имеет поля  $\vec{E}_{i4}$ ,  $\vec{H}_{i4}$  и волновой вектор  $\vec{k}_{i4}$ . Встречная волна с полями  $\vec{E}_{r4}$ ,  $\vec{H}_{r4}$  и

волновым вектором  $\vec{k}_{r4}$  введена для симметрии задачи и в рассматриваемом случае ее параметры можно положить равными нулю.

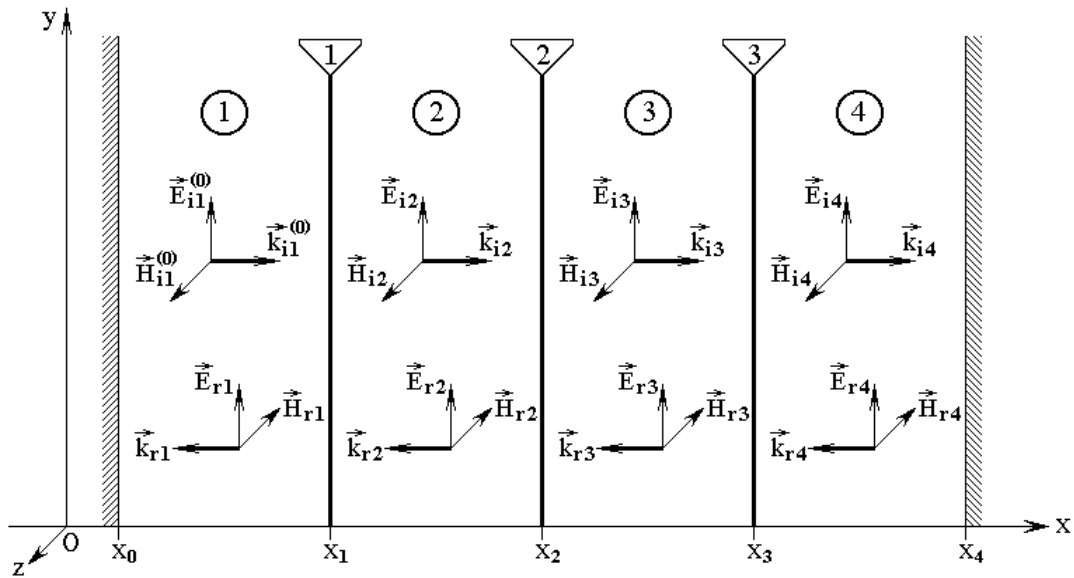


Рис.14. Геометрия задачи о распространении электромагнитной волны через двухслойную структуру – пластина шунгита на стеклянной подложке.

В работе [19] показано, что поставленную так задачу можно свести к упрощенному эквивалентному варианту распространения одномерной волны, геометрическая схема которого показана на рис. 15.

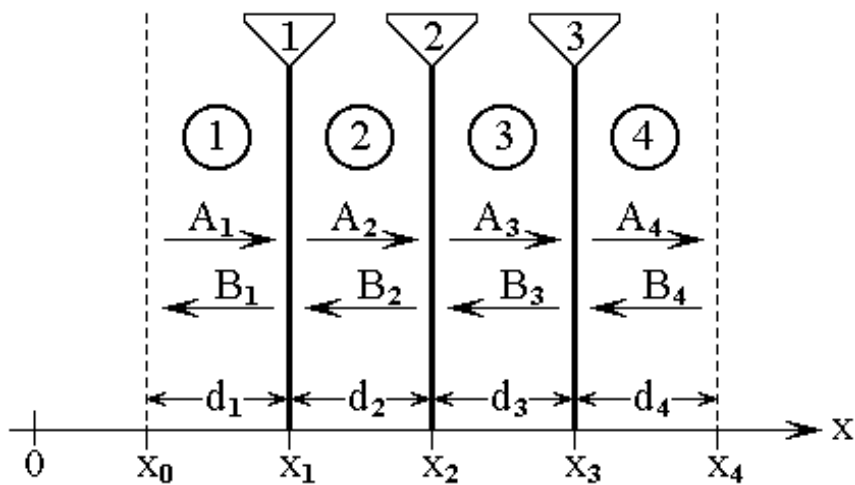


Рис.15. Схема распространения одномерной волны.

Здесь имеются те же четыре среды, из которых №2 и №3 соответствуют пластинам из шунгита и стекла, а №1 и №4 – окружающим свободным пространствам. Толщины  $d_2$  и  $d_3$  соответствуют шунгиту и стеклу, а толщины  $d_1$  и  $d_4$  – окружающим пространствам. Амплитуды волн, распространяющихся в положительном направлении оси  $Ox$  обозначены через  $A_{1-4}$ , а в отрицательном – через  $B_{1-4}$ .

Волновые числа  $k_{1-4}$  определяются в соответствии с общими законами электродинамики [47]:

$$k_{1-4} = \omega \sqrt{\varepsilon_{1-4} \varepsilon_0 \mu_{1-4} \mu_0}, \quad (22)$$

где  $\varepsilon_{1-4}$ ,  $\mu_{1-4}$  – диэлектрические и магнитные проницаемости соответствующих сред,  $\varepsilon_0$ ,  $\mu_0$  – электрическая и магнитная постоянные в системе СИ.

Согласно [19], в такой геометрии коэффициенты отражения и прохождения имеют вид:

$$R = \frac{|B_1|^2}{|A_{10}|^2}; \quad (23)$$

$$T = \frac{|A_4|^2}{|A_{10}|^2} \cdot \frac{Re(k_4)}{Re(k_1)}, \quad (24)$$

где  $A_{10}$  – амплитуда падающей волны, а амплитуды отраженной и проходящей волн определяются соотношениями:

$$B_1 = \frac{D_{B1}}{D_0}; \quad (25)$$

$$A_4 = \frac{D_{A4}}{D_0}, \quad (26)$$

где:

$$D_{B1} = -A_{I0} \cdot \left\{ (Z_1 - Z_2) \left[ (Z_2 + Z_3)(Z_3 + Z_4) + (Z_2 - Z_3)(Z_3 - Z_4) e_3^2 \right] + (Z_1 + Z_2) \left[ (Z_2 - Z_3)(Z_3 + Z_4) + (Z_2 + Z_3)(Z_3 - Z_4) e_3^2 \right] e_2^2 \right\} \cdot e_1; \quad (27)$$

$$D_{A4} = A_{I0} \cdot 8Z_2 Z_3 Z_4; \quad (28)$$

$$D_0 = \left[ (Z_1 + Z_2)(Z_2 + Z_3) + (Z_1 - Z_2)(Z_2 - Z_3) e_2^2 \right] (Z_3 + Z_4) + \left[ (Z_1 + Z_2)(Z_2 - Z_3) + (Z_1 - Z_2)(Z_2 + Z_3) e_2^2 \right] (Z_3 - Z_4) e_3^2. \quad (29)$$

В этих формулах  $Z_{1-4}$  – импедансы сред [47], определяемые выражениями:

$$Z_{1-4} = \sqrt{\frac{\mu_{1-4} \mu_0}{\varepsilon_{1-4} \varepsilon_0}}, \quad (30)$$

а  $e_{1-4}$  – экспоненциальные множители, в развернутой записи имеющие вид:

$$e_1 = e^{-ik_1(x_1 - x_0)}; \quad (31)$$

$$e_2 = e^{-ik_2(x_2 - x_1)}; \quad (32)$$

$$e_3 = e^{-ik_3(x_3 - x_2)}; \quad (33)$$

$$e_4 = e^{-ik_4(x_4 - x_3)}. \quad (34)$$

Приведенный здесь математический аппарат используем далее для расчета отражения и прохождения волны через пластину шунгита на стеклянной подложке, а также выполним сравнение получаемых результатов с экспериментом.

## 27. Отражение и прохождение для стеклянной подложки

Для более подробного выяснения роли подложки рассмотрим сначала характеристики отражения и поглощения для пластины из стекла, являющейся подложкой для образца шунгита.

Для расчета будем пользоваться формулами (22)-(34), где положим проницаемости сред №1 и №4 равными единице, а проводимость равной нулю.

Толщины обеих этих сред положим равными нулю:  $d_1 = d_4 = 0$  так что экспоненты (31) и (34) обращаются в единицу. Среды №2 и №3 объединим, то есть положим в них все параметры одинаковыми, а толщину равной сумме  $d = d_2 + d_3$ . Амплитуды отраженной и проходящей волн будем рассчитывать по формулам (25) и (26), а коэффициенты отражения и прохождения по формулам (23) и (24).

Рассмотрим сначала частотные зависимости амплитуд проходящего ( $A$ ) и отраженного ( $B$ ) сигналов на пластине из стекла (индексы «1» и «2» для простоты опускаем). Диэлектрическую проницаемость стекла положим равной 5.0 (табличное значение для кварца – 4.3). Магнитную проницаемость полагаем равной единице. Будем считать, что проводимость у стекла отсутствует.

В эксперименте наблюдается четко выраженный минимум отражения и максимум прохождения вблизи частоты 33 ГГц, по-видимому, соответствующий укладыванию по толщине стеклянной пластины целого числа полуволен (с учетом диэлектрической проницаемости стекла). При первичном расчете толщина стекла полагалась равной 2 мм, однако при этом ширина резонансной линии на первой моде составляет около 10 ГГц, тогда как в эксперименте эта ширина равна 1-2 ГГц. Для согласования расчетной ширины линии с экспериментальной, толщина пластины в расчете была положена равной 8 мм, что соответствует четвертой моде (то есть полуволены укладываются четыре раза). При этом резонансы наблюдаются на частотах 8.25 ГГц (первая мода), 16.50 ГГц (вторая мода), 24.75 ГГц (третья мода), 33.00 ГГц (четвертая мода), 41.25 ГГц (пятая мода).

Характер мод иллюстрируется рис.16, где показаны частотные зависимости амплитуд сигналов отражения ( $B$ , кривые 1, 3) и прохождения ( $A$ , кривые 2,4) при различной толщине стекла (кривые 1, 2 – 2 мм, 3, 4 – 8 мм).

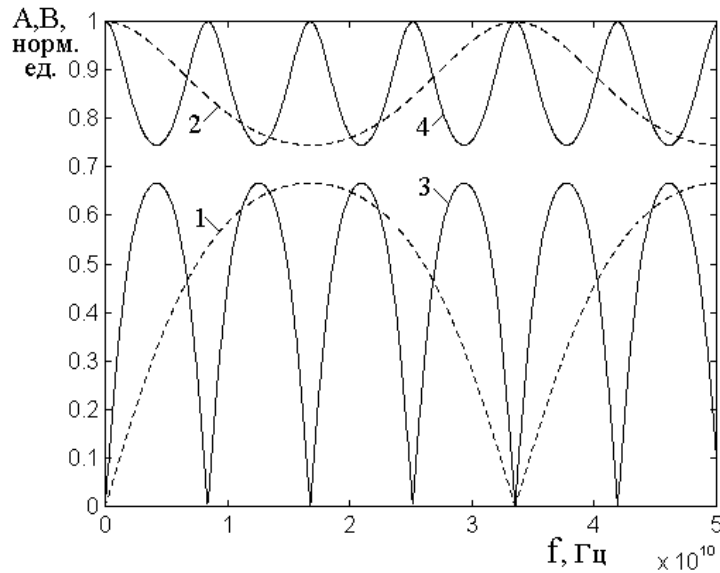


Рис.16. Частотные зависимости сигналов отражения ( $B$ , кривые 1, 3) и прохождения ( $A$ , кривые 2,4) при различной толщине стекла.  
1, 2 – толщина стекла – 2 мм; 3, 4 – толщина стекла – 8 мм.

Из рисунка можно видеть, что в принятом в эксперименте диапазоне частот 28-40 ГГц по ширине линии к экспериментальным данным наиболее близка кривая 3, которая соответствует четвертой моде.

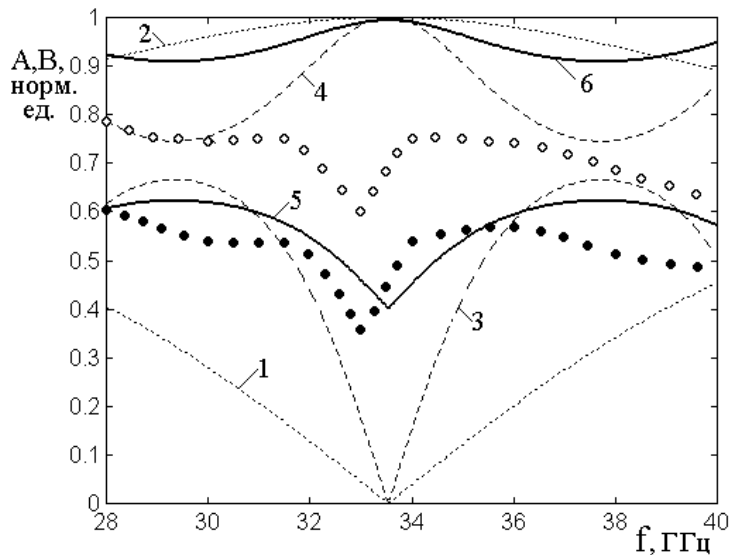


Рис.17. Частотные зависимости отражения и прохождения для стекла. Точки – эксперимент (сплошные – режим D, открытые – режим C). Линии – теория при различных нормировках.

1, 3, 5 – отражение; 2, 4, 6 – прохождение; 1, 2 (точечные линии) – без нормировки, толщина стекла – 2 мм (первая мода); 3, 4 (пунктирные линии) – без нормировки, толщина стекла – 8 мм (четвертая мода); 5, 6 (сплошные линии) – с нормировкой, толщина стекла – 8 мм (четвертая мода).

Рассмотрим теперь частотные зависимости амплитуд отражения и прохождения, в том же диапазоне, что и в эксперименте, для чего обратимся к рис.17, где показаны расчетные кривые в сочетании с экспериментальными точками. Эти точки приведены в двух режимах: С (открытые точки) и D (сплошные точки). Амплитуда в режиме D соответствует квадрату амплитуды в режиме С. То есть можно считать, что режим С соответствует амплитуде электромагнитного сигнала, а режим D – его мощности.

Для того чтобы согласовать по вертикали расчетные кривые с экспериментом (размах по вертикали и сдвиг по той же вертикали), пришлось ввести нормировку. Сначала была сделана попытка подогнать расчетные кривые к эксперименту, в первую очередь по ширине линии, при толщине стекла равной 2 мм, двумя следующими способами.

1) Введение проводимости для стекла. При этом при проводимости порядка  $10 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  и более провал на кривой отражения сглаживается, причем без ощутимого подъема вверх кривой в целом.

2) Введение дополнительного хорошо проводящего слоя (проводимость до  $100000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ), как предполагалось, отражающего примерно так же, как отражали внутренние детали волноводного тракта установки. Для расчета здесь использовался аппарат пошагового алгоритма, развитый в работах [37-40]. Слой располагался на расстоянии около 0.5 мм позади стекла, толщина слоя была положена равной 0.6 мм (чтобы отразить все, что только можно). Однако введение такого слоя привело только к ослаблению обоих сигналов

В обоих случаях определенное смещение кривых по вертикали наблюдалось, однако ширина линии не уменьшалась.

Для согласования расчетной ширины линии с экспериментальной была выбрана четвертая мода, а для положения сигнала отражения по вертикали – введена нормировка, которая выполнялась в соответствии с приведенными далее формулами.

Нормировка отражения (кривая 5):

$$B = B_0 / 3 + 0.40. \quad (35)$$



Коэффициент нормировки  $1/3$  выбран таким, чтобы размах кривой по вертикали соответствовал размаху экспериментальных точек (сплошных). Нормировочный сдвиг кривой по вертикали вверх выбран таким, чтобы кривая в целом проходила близко к экспериментальным точкам по режиму D.

Нормировка прохождения (кривая 6):

$$A = A_0 / 3 + 0.66. \quad (36)$$

Коэффициент нормировки  $1/3$  выбран тем же, что и для отражения, так как экспериментальных точек здесь нет. Нормировочный сдвиг кривой по вертикали вверх выбран таким, чтобы максимум кривой (при частоте около 33 ГГц) равнялся единице. Это не вполне корректно, так как напрямую не согласовано с отражением, однако сделано так из-за отсутствия экспериментальных точек.

Необходимость введения нормировки для согласования уровня сигнала отражения с экспериментом, возможно, была обусловлена наличием отражения внутри волноводного тракта от каких-то его неоднородностей. В качестве проверки в эксперименте был измерен уровень отражения без стекла, что дало по амплитуде порядка 0.1-0.2 в нормировке с коэффициентом, равным  $1/3$ . Эта величина близка к наблюдаемому в эксперименте значению минимума по сплошным точкам (около 0.35). Остальное рассогласование, по-видимому, можно отнести за счет частичного поглощения волны в стекле.

Из рисунка можно видеть, что с учетом проведенной нормировки, наилучшим образом согласуется с экспериментом кривая 5, соответствующая режиму D. Здесь также имеется некоторое рассогласование. Так режим D соответствует квадрату амплитуды, тогда как расчет проводился для амплитуд, то есть для режима C. Различие составляет около 0.2 в нормированных единицах, то есть для лучшего согласования к формуле (35) надо добавить слагаемое +0.20, в результате чего она примет вид:

$$B = B_0 / 3 + 0.60. \quad (37)$$

Следует заметить, что такой вид еще более согласуется с формулой (36), чем вид (35), так как обе постоянные добавки к нормированной амплитуде становятся почти одинаковыми. Однако такое изменение формулы (36) нельзя считать оптимальным, так как получается, что вся картина, как отражения, так и прохождения должна быть сдвинута вверх на одну и ту же величину порядка 0.60. С другой стороны, такой сдвиг может быть обусловлен теми же причинами, что и отмеченный выше сдвиг вверх сплошных точек вблизи минимума, то есть вкладом от волновода и поглощения в стекле.

## 28. Проводящая пластина на стеклянной подложке

Рассмотрим теперь двухслойную структуру, представляющую собой проводящую пластину на стеклянной подложке.

Для расчета также будем пользоваться формулами (22)-(34), где положим проницаемости сред №1 и №4 равными единице, а проводимость равной нулю. Толщины обеих этих сред положим равными нулю:  $d_1 = d_4 = 0$ , так что экспоненты (31) и (34) обращаются в единицу. Среды №2 и №3 теперь будем рассматривать отдельно, каждую со своими параметрами. Амплитуды отраженной и проходящей волн будем рассчитывать по формулам (25) и (26), а коэффициенты отражения и прохождения по формулам (23) и (24).

Чтобы выявить общий характер картины в целом, обратимся сначала к расчету частотных зависимостей в широком диапазоне проводимостей.

За основу расчета для стекла примем параметры, соответствующие кривой 3 на рис.17, то есть на четвертой моде без нормировки (нормировку не будем принимать во внимание для того, чтобы выяснить картину без возможных помех со стороны волноводного тракта). Проводящая пластина непосредственно примыкает к стеклу (без зазора) и находится со стороны источника падающего сигнала. Толщину проводящей пластины выбираем равной 500 мкм. Проводимость будем менять в пределах от  $1000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  до  $100000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Предварительная проверка показала, что изменение диэлектрической проницаемости проводящей пластины от 1 до 10 единиц

никакого влияния на зависимости не оказывало, поэтому в дальнейших расчетах эта проницаемость полагается равной единице.

На рис.18 показаны частотные зависимости отражения для проводящей пластины на стеклянной подложке при различных значениях проводимости, приведенных в подписи к рисунку. Такие значения проводимости для построения кривых были выбраны, исходя из более или менее равномерного распределения кривых на рисунке по вертикали.

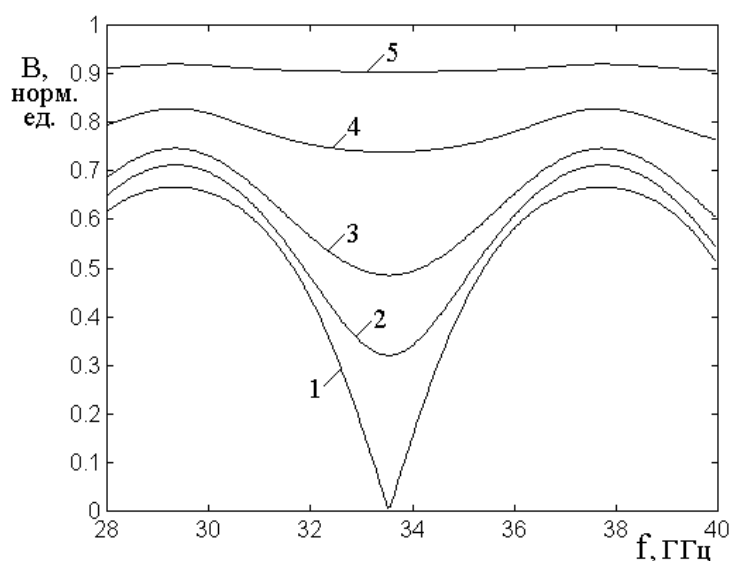


Рис.18. Частотные зависимости амплитуды отражения для проводящей пластины на стеклянной подложке при различных значениях проводимости.

1 – проводимость отсутствует; 2 –  $1000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ; 3 –  $5000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ;  
4 –  $30000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ; 5 –  $100000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ .

Из рисунка можно видеть, что увеличение проводимости приводит к сглаживанию резонансного провала для стекла (кривая 1). Кроме того происходит более или менее монотонный подъем всех кривых вверх, то есть отражение при увеличении проводимости увеличивается, как того и следовало ожидать.

Из расположения кривых по вертикали можно видеть, что величина амплитуды отраженного сигнала зависит от проводимости нелинейно. Так при малой проводимости (кривые 2, 3) подъем кривых происходит значительно

быстрее, чем при изменении проводимости на такую же величину при больших ее значениях (кривые 4, 5). Так на частоте резонанса (33 ГГц) промежуток между кривыми 2 и 3, близкий к 0.15 норм. ед., соответствует изменению проводимости на  $4000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , тогда как такой же промежуток между кривыми 4 и 5 требует для своей реализации уже изменения проводимости на  $70000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , то есть почти в 20 раз больше.

Рассмотрим теперь частотные зависимости амплитуды сигнала прохождения для проводящей пластины на стеклянной подложке при различных значениях проводимости (тех же, что для рис.18), показанные на рис.19.

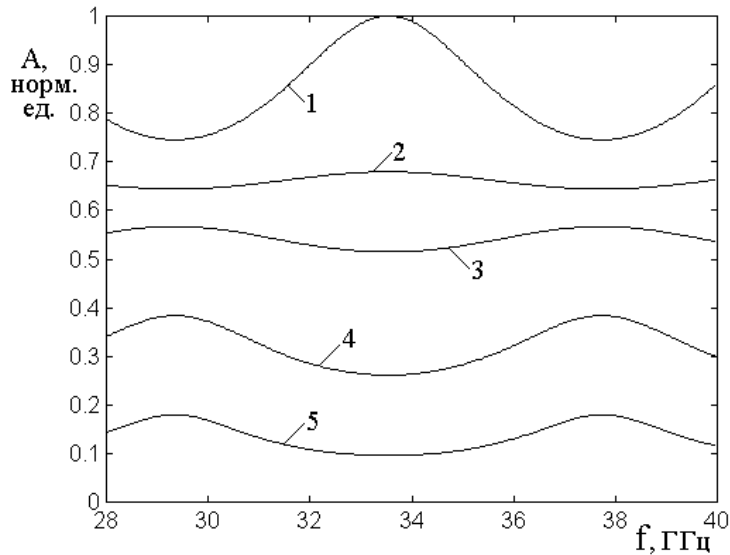


Рис.19. Частотные зависимости амплитуды прохождения для проводящей пластины на стеклянной подложке при различных значениях проводимости.

Номера кривых соответствуют тем же проводимостям, что на рис.18.

Из рисунка можно видеть, что увеличение проводимости приводит к сглаживанию резонансного подъема для стекла (кривая 1), подобному сглаживанию провала для отражения. Увеличение проводимости приводит к опусканию всех кривых вниз с такой же степенью нелинейности зависимости прохождения от проводимости, что и для отражения. То есть, при малых значениях проводимости (кривые 2, 3) прохождение меняется быстро, а при больших (кривые 4, 5) – значительно медленнее. То есть в обоих случаях

зависимости, как отражения, так и прохождения, по мере увеличения проводимости имеют тенденцию к насыщению. Такое их поведение представляется правдоподобным, если учесть, что нормированное отражение ни при каком сколь угодно большом значении проводимости никогда не может быть больше единицы, а нормированное отражение – меньше нуля. То есть насыщение зависимости отражения от проводимости соответствует единице, а прохождение – нулю.

Интересной особенностью является инверсия выпуклости кривых вблизи резонанса. Так кривая 2 еще имеет выпуклость вверх, а кривая 3 и все последующие – уже вниз. Это означает, что при малой проводимости (кривая 2) резонанс способствует прохождению сигнала, а при большой проводимости, когда добротность резонанса сильно падает (кривые 3, 4, 5), в резонаторе энергии больше поглощается, чем проходит сквозь него. То есть можно полагать, что существует некое критическое значение проводимости, соответствующее точке изменения знака выпуклости кривой прохождения на обратный.

Примечательно отметить, что подобная же инверсия происходит по бокам от линии резонанса при частотах 30 и 36 ГГц, то есть как раз там, где зависимости отражения и прохождения, кривые 3 и 4 на рис.17 (пунктир), имеют экстремумы, обусловленные резонансом стеклянной пластины на четвертой моде.

Следует заметить, что поглощение происходит не в стекле, проводимость которого равна нулю, а именно в самом проводящем слое, что приводит к видимому поглощению сигнала в структуре в целом. С другой стороны, кроме поглощения, при увеличении проводимости увеличивается отражение от проводящего слоя, рассмотренное на рис.18, так что энергия не просто поглощается, а также отражается, не доходя до стекла. Таким образом, за счет увеличения отражения, на долю прохождения энергии остается все меньше, что и приводит к наблюдаемому ухудшению прохождения. Для более подробного рассмотрения соотношения вкладов поглощения и отражения в уменьшение

прохождения следует рассмотреть баланс энергий волновых потоков [45], чему авторы предполагают посвятить отдельную работу.

## 29. Сравнение с экспериментом

Проведенное в предыдущем разделе теоретическое рассмотрение сравним с реально наблюдаемыми в эксперименте явлениями.

В настоящей работе было выполнено измерение коэффициента отражения по мощности, поэтому обратимся к рассмотрению именно такого коэффициента. Согласно классическому представлению [44, 48], этот коэффициент пропорционален квадрату амплитуды отраженного сигнала, так что полученные результаты будем сравнивать с кривыми, приведенными на рис.18.

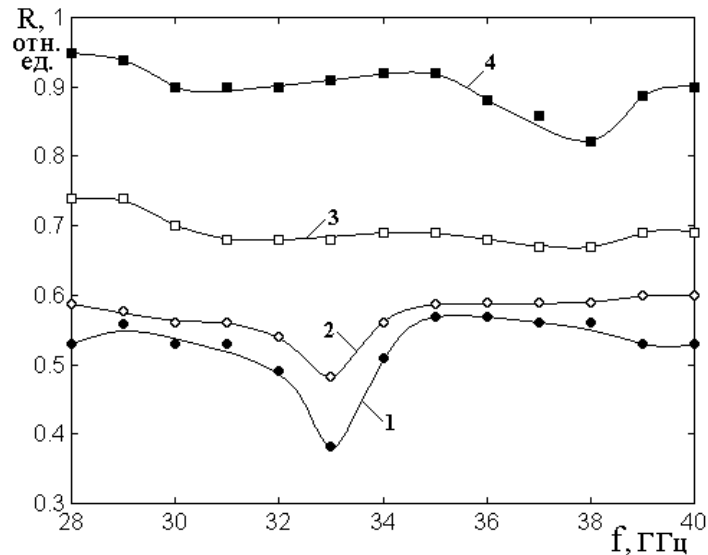


Рис.20. Частотные зависимости коэффициента отражения для проводящей пластины на стеклянной подложке при различных значениях проводимости.

1 – проводимость отсутствует; 2 –  $70 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ; 3 –  $100 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ;

4 –  $330 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ .

Обратимся к рис.20, где показаны частотные зависимости коэффициента отражения для проводящей пластины на стеклянной подложке при различных значениях проводимости.

Кривая 1 соответствует отсутствию проводимости, то есть чистому стеклу без шунгита. Кривая 2 – двухслойной структуре из стекла с шунгитом,

имеющим содержание углерода около 20%, что обеспечивает статическую проводимость  $70 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Кривая 3 – стеклу с шунгитом с содержанием углерода 35%, что обеспечивает проводимость  $100 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ . Кривая 4 – стеклу с шунгитом с содержанием 95% и проводимостью  $330 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ .

Итак, рассмотрим сначала кривую 1, соответствующую стеклу без шунгита. Ее общий вид, в первую очередь наличие провала вблизи 33 ГГц, вполне соответствует ходу кривой 1 на рис.16. Различие по величине вдали от провала связано с тем, что здесь рассматривается коэффициент отражения, квадратичный относительно амплитуды отраженного сигнала, показанной на рис.16. В самом деле, там амплитуда вблизи 30 и 38 ГГц равна около 0.65. Возводя в квадрат, получаем около 0.42. Здесь же коэффициент отражения на тех же частотах составляет около 0.55, что довольно близко к 0.42, то есть соответствие можно считать удовлетворительным.

Ширина провала на уровне половины глубины на рис.16 составляет около 3 ГГц, тогда как на рис.17 – около 2 ГГц, то есть и здесь обе величины тоже одного порядка. Полная же глубина провала однако сильно различается. На рис.18 низшая точка соответствует нулю, тогда как на рис.4 – 0.37. Можно полагать, что такое различие обусловлено теми же причинами, что и выше, то есть влиянием волновода и некоторым поглощением в стекле, которое при построении кривых на рис.18 не учитывалось.

Кривые 2-4 на рис.20 соответствуют постепенному увеличению проводимости. Можно видеть две особенности. Во-первых, кривые по мере увеличения проводимости как целое поднимаются вверх. Во-вторых, глубина провала при этом уменьшается вплоть до полного исчезновения. Из сравнения с рис.18 видно, что обе эти особенности полностью соответствуют характеру приведенных там кривых. То есть качественное соответствие между теорией и экспериментом можно считать вполне удовлетворительным.

Однако количественные характеристики заметно различаются. Так, учитывая квадратичность коэффициента отражения относительно амплитуды, можно видеть, что для соответствия между кривыми 2 на рис.20 и 3 на рис.18

проводимость на рис.20 надо увеличить в 70 раз, а для соответствия между кривыми 3 и 4 на рис.20 и кривыми 4 и 5 на рис.18 надо проводимость на рис.20 увеличить в 300 раз. То есть проводимость в эксперименте меньше теоретической примерно на два порядка. Заметим, что приведенные здесь при рис.20 значения проводимости получены не по отражению, а по статическим измерениям контактным методом на постоянном токе. Кривые же, приведенные на рис.20, снимались в динамическом режиме, то есть здесь уровень отраженного сигнала определялся проводимостью не статической, а динамической.

Однако, как показано в работах [24, 26, 32], динамическая проводимость в диапазоне СВЧ может превышать статическую на два-три порядка и более за счет механизма гранулярных токов [26]. Таким образом, можно полагать, что и здесь в эксперименте реализуется подобное превышение динамической проводимости над статической, так что соответствие между теорией и экспериментом можно считать также удовлетворительным.

## **Заключение**

Рассмотрены структурные и электрические свойства природного композита – шунгита, представляющего собой конгломерат проводящих углеродных слоев и непроводящих включений кварца.

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». На основе построенных моделей рассмотрены условия формирования статической и динамической проводимостей шунгита.

Путем геометрического анализа элементных карт получены характерные размеры проводящих и непроводящих областей. Выявлены условия



применимости обеих моделей и установлены области их взаимного дополнения.

Методом электросиловой микроскопии выполнено локальное измерение статической проводимости шунгита. Измерены вольт-амперные характеристики локальных участков поверхности образцов шунгита и получены усредненные характеристики. Определены удельные проводимости ряда образцов с различным содержанием углерода. Показано, что общий ход зависимости проводимости от концентрации успешно коррелирует с подобными контрольными зависимостями, полученными контактным методом.

На зависимости проводимости от содержания углерода обнаружен резкий подъем вблизи концентрации равной 40%, интерпретированный на основе перколяции углеродных образований во внутренней структуре шунгита. Для интерпретации полученных результатов предложена модель структуры шунгита в виде смыкающихся углеродных гранул в кварцевой матрице. Показано, что наиболее близкому к эксперименту значению концентрации углерода около 40% соответствует модель смыкания кубических гранул по диагонали грани куба.

Исследована электрическая проводимость углеродосодержащего шунгита в соответствии с различными теоретическими моделями двухкомпонентной среды. Выполнены измерения удельной проводимости и геометрических параметров проводящей (углерода) и непроводящей (кварца) фаз нескольких образцов шунгита с сильно различающимся содержанием углерода. В качестве основы расчета проводимости использованы известные формулы для расчета диэлектрической проницаемости двухкомпонентной смеси, полученные на основе моделей слоев и сферических включений. На основе известного (хотя и не доказанного) положения об эквивалентности диэлектрической проницаемости и электрической проводимости, приведены замены параметров, позволяющие произвести соответствующее преобразование модельных формул. С помощью этих замен выполнен пересчет известных формул для диэлектрической проницаемости в формулы для удельной проводимости.

На основе измеренных в эксперименте значений проводимости составляющих шунгит компонент (углерода и кварца), а также их геометрических параметров, найдены значения интегральной удельной проводимости образцов шунгита в целом.

Проведено сравнение полученных модельных значений интегральной проводимости с подобными значениями, измеренными в эксперименте. Отмечена корреляция применимости моделей с объемным содержанием углерода в шунгите. Показано, что в общем случае структуру шунгита можно моделировать как состоящую из параллельно соединенных слоев (модель «песок с жидкостью»), однако при малом содержании углерода следует также учитывать сферическую форму углеродных образований, а при большом – кварцевых.

Выполнено исследование динамических свойств шунгита в диапазоне СВЧ. Экспериментально измерено отражение, прохождение и поглощение электромагнитных волн пластинами из шунгита. Исследования проведены в широком диапазоне СВЧ – от 8 до 70 ГГц для шунгита с весовым содержанием углерода от 3 до 95%. Показано, что по мере увеличения содержания углерода отражающая способность шунгита возрастает, что связано с высокой проводимостью углеродных слоев.

Выявлена зависимость отражения от частоты, носящая спадающий линейный характер, причем крутизна спада тем больше, чем содержание углерода меньше. Такая зависимость интерпретирована на основе частотной зависимости отражающей способности кварца, составляющего основу низкоуглеродистых шунгитов.

Исследованы зависимости энергетических коэффициентов отражения, поглощения и прохождения от весовой концентрации углерода. Показано, что все эти зависимости с определенной точностью следуют закону гиперболического тангенса, соответствующего перколяционному механизму проводимости.

Выполнены измерения динамической проводимости в широком диапазоне концентрации углерода. Проведено сравнение полученных зависимостей с таковыми для статической проводимости. Показано, что при высоком содержании углерода динамическая проводимость превышает статическую примерно в 15 раз, а при низком – от нее практически не отличается. Полученные зависимости интерпретированы на основе механизма формирования динамической проводимости за счет гранулярных токов в углеродных слоях.

С целью выявления влияния подложки на отражающие свойства шунгита выполнено теоретическое рассмотрение прохождения электромагнитной волны через двухслойную структуру. На основе модели четырехслойной структуры, содержащей кроме двух основных слоев еще два слоя по обеим внешним сторонам структуры, получены аналитические выражения для амплитуд отраженной и проходящей волн, а также для коэффициентов отражения и прохождения относительно структуры в целом.

На основе построенной модели рассмотрено влияние подложки на отражающие и пропускающие свойства двухслойной проводящей структуры в диапазоне СВЧ. Исследованы частотные зависимости амплитуд отраженного и проходящего сигналов. Выявлена сильная аномалия отражения резонансного характера, состоящая в значительном уменьшении отражающей способности стеклянной подложки в узком диапазоне частот (не более 10% от основной частоты). Показано, что по мере увеличения проводимости пластины аномалия отражения, обусловленная подложкой, постепенно нейтрализуется, так что зависимость амплитуды от частоты теряет резонансный характер. Для интерпретации такой аномалии предложена модель возбуждения четвертой моды стоячей электромагнитной волны по толщине стеклянной подложки.

Выполнена экспериментальная проверка полученных зависимостей. Отмечено хорошее качественное согласие между теорией и экспериментом. Выявлено, что для получения количественного согласия необходим учет значительного превышения динамической проводимости пластины над

статической. Показано, что численная оценка такого превышения составляет два порядка и более, что хорошо соответствует модели гранулярных токов.

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке за счет гранта РФФИ (проект № 15-05-04369).

Теоретическая часть работы 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. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение. // Нанотехника. 2008. №10. С.37-43.

2. Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона. // РЭ. 2003. Т.48. №2. С.196-209.

3. Островский О.С., Одаренко Е.Н., Шматько А.А. Защитные экраны и поглотители электромагнитных волн. // Физическая инженерия поверхности. 2003. Т.1. №2. С.161-172.

4. Антонов А.С., Панина Л.В., Сарычев А.К. Высокочастотная магнитная проницаемость композитных материалов, содержащих карбонильное железо. // ЖТФ. 1989. Т.59. №6. С.88-94.

5. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов. М.: УРСС. 2001.

6. Вендик И.Б., Вендик О.Г. Метаматериалы и их применение в технике сверхвысоких частот. // ЖТФ. 2013. Т.83. №1. С.3-28.

7. Smith D.R., Padilla W.J., Vier D.C., Nemat-Nasser S.C., Schultz S. Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity. // Phys. Rev. Lett. 2000. V.84. №18. P.4184-4187.

8. Pendry J.B. Negative refraction makes a perfect lens. // Phys. Rev. Lett. 2000. V.85. №18. P.3966-3969.

9. 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.
10. 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.
11. Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск: Карелия. 1956.
12. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2002.
13. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. (ред.). Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия. 1984.
14. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. // ПЖТФ. 2009. Т.35. №9. С.44-48.
15. Филиппов М.М., Медведев П.П., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии. // Литология и полезные ископаемые. 1998. №3. С.323-332.
16. 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.
17. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Курск. 2014.
18. 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.
19. Антонец И.В., Щеглов В.И. Распространение волн через многослойные структуры. Часть первая. Прямой метод. Сыктывкар: ИПО СыктГУ. 2011. 134 с.
20. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. О техническом графене – восстановленном оксиде графена – и его природном аналоге – шунгите. // ЖТФ. 2016. Т.86. №7. С.74-80.

21. 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.

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. 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.

25. Антонец И.В., Котов Л.Н., Кирпичева 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.

26. 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. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may16/10/text.pdf>.

27. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. (ред.). Практическая растровая электронная микроскопия. М.: Наука. 1978.

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

29. Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Голубев Е.А. Проводимость гранулированных металл-диэлектрических пленок. // ЖТФ. 2004. Т.74. №3. С.24-27.

30. 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. // РЭ. 2004. Т.49. №10. С.1243-1250.

31. Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Проводящие и отражающие свойства пленок нанометровых толщин из различных металлов. // РЭ. 2006. Т.51. №12. С.1481-1487.

32. 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.

33. Ключев В.В. (ред.). Неразрушающий контроль и диагностика (справочник). М.: Машиностроение, ЗАО НИИИИ МНПО «Спектр». 2003.

34. Камиллов И.К., Даунов М.И., Моллаев А.Ю., Габибов С.Ф. Теплофизические и термоэлектрические свойства твердых тел в области полиморфного и сверхпроводящего переходов. // ФТТ. 2013. Т.55. №6. С.1152-1156.

35. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. 1. Матричные двухфазные системы невытянутых частиц. // ЖТФ. 1951. Т.21. №6. С.667-677.

36. Нетушил А.В. Модели электрических полей в гетерогенных средах нерегулярных структур. // Электричество. №10. 1975. С.1-8.

37. Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Алгоритм определения амплитуд отраженных и проходящих волн при симметричном падении двух встречных волн на многослойную неоднородную структуру. // РЭ. 2012. Т.57. №1. С.67-79.

38. Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Алгоритм определения амплитуд внешних и внутренних волн при падении встречных волн на многослойную структуру со ступенчатой неоднородностью. // РЭ. 2013. Т.58. №1. С.16-27.

39. Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Два простых алгоритма определения амплитуд внешних и внутренних колебаний при распространении встречных волн в многослойной неоднородной структуре. Журнал радиоэлектроники: электронный журнал. 2013. №1. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/jan 13/11/text.pdf>.

40. Антонец И.В., Щеглов В.И. Распространение волн через многослойные структуры. Часть пятая. Алгоритмические методы. Сыктывкар: ИПО СыктГУ. 2014. 120 с.

41. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука. 1979. 426 с.

42. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. 2. Статистические смеси невытянутых частиц. // ЖТФ. 1951. Т.21. №6. С.678-685.

43. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука. 1982. 624 с.

44. Антонец И.В., Щеглов В.И. Распространение волн через тонкие слои и пленки. Сыктывкар: ИПО СыктГУ. 2010. 132 с.

45. Антонец И.В., Щеглов В.И. Распространение волн через многослойные структуры. Часть седьмая. Баланс энергий. Сыктывкар: ИПО СыктГУ. 2015. 108 с.

46. Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Энергетические характеристики распространения волны через границы раздела сред с комплексными параметрами. // РЭ. 2009. Т.54. №10. С.1171-1183.

47. Семенов А.А. Теория электромагнитных волн. М.: Изд.МГУ. 1968. 320 с.

48. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука. 1970. 856 с.

**Ссылка на статью:**

И.В.Антонец, Е.А.Голубев, В.Г.Шавров, В.И.Щеглов. Модельное представление микроструктуры, проводимости и СВЧ свойств графеносодержащего шунгита. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2017. №9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf>