

УДК 537.874; 537.624

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА ПО ДАННЫМ  
ЭЛЕКТРОСИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.  
ЧАСТЬ 3. ИНТЕГРАЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ**

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 21 августа 2018 г.

**Аннотация.** Работа является третьей частью исследования структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита. Исследования проводятся с целью оценки возможности использования шунгита для создания планарных структур, экранирующих электромагнитное излучение. Исследования выполнены на основе карт проводимости получаемых методом электросилового спектроскопии. Во введении приведен краткий обзор первых двух частей работы с перечислением полученных там результатов. Отмечено, что главным предметом настоящей работы является исследование распределения цепей клеток на бинарном поле проводимости каждого исследованного образца с целью получения его интегральной проводимости. Приведена общая характеристика образцов и методики измерений. Результатом измерений являлись карты проводимости, для анализа которых выполнялась их дискретизация с бинарной цифровой обработкой. Сканирование полученных бинарных карт позволило определить количество и структуру распределения цепей бинарных элементов той и другой фазы (углерода и кварца). В качестве исходного эталона, использовалось измерение проводимости контактными методами – по двум и четырем контактам. По полученным данным построена зависимость проводимости от концентрации углерода, приближенная

квадратичным полиномом. Рассмотрены два варианта получения приближающих полиномов – по методу наименьших квадратов с построением соответствующих таблиц и с помощью стандартного математического пакета Matlab с помощью команды `polyfit`. В рамках настоящей работы признано оптимальным для полиномов второго порядка, требующих высокой точности, использовать метод таблиц, а для полиномов, требующих меньшей точности и полиномов третьего порядка использовать пакет Matlab. При сканировании бинарных карт учитывалось количество цепей заданной протяженности, после чего для каждого значения протяженности количество цепей суммировалось по всему полю. Рассмотрены типичные случаи зависимости количества цепей от их протяженности при различной концентрации углерода. Выполнено приближение полученных значений полиномами третьей степени. Показано, что при малых и средних концентрациях (до 70%) максимум значения полинома имеет место при протяженности цепей равной бинарной единице, а при больших концентрациях (более 70%) максимум значения полинома приходится на максимальную возможную протяженность цепей (в данном случае – 20 бинарных единиц). Предложена схема пошагового количественного анализа зависимости протяженности цепей от концентрации углерода. Отмечено, что ключевым моментом является задание уровня нормированного на свой максимум полинома зависимости количества цепей от их протяженности. На основе полученных данных построена зависимость средних значений протяженности цепей на заданном уровне от концентрации углерода, которая далее приближена полиномом второй степени. Выполнено сравнение полученного полинома с полиномом, отражающим зависимость проводимости от концентрации, полученную контактным методом. Показано, что обе зависимости находятся в хорошем соответствии (различие составляет менее 5%). Предложена модель, устанавливающая однозначное соответствие с точностью до нормирующих коэффициентов между протяженностью цепей на заданном уровне и интегральной проводимостью образца в целом. Предложен способ измерения интегральной проводимости образца шунгита на основе

анализа его бинарной карты проводимости, полученной методом электросиловой спектроскопии.

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

**Abstract.** This paper is the second part of materials in which authors investigate the structure and electrical properties of graphene-contained shungite. These investigations are carried with the aim to know the possibility of shungite employment for the creating of planar structure intended electromagnetic radiation. These investigations are carried on the basis of conductivity maps obtained by electro-force spectroscopy method. In the introduction it is described the brief review of first and second parts of this work and mentioned its results. It is described the most important properties of explored specimens. It is described the discretization method of conductivity maps which may be possible from the binomial maps to determine the structure parameters of specimens. It is described the scheme of determination of carbon concentration on the basis of calculation white and black checks on the fields which are obtained from discretized conductivity maps. It is described the procedure of investigation of chains checks white and black colors on the binomial conductivity field which is made with the purpose of detailed investigation of space distribution of structure conducting and non-conducting phase. It is introduced in consideration the structure discretization parameter in the measure of it's the single square proposed which for investigated specimens have the side 2.5 micrometers. For the characteristic of carbon distribution over the specimen volume it is introduced the parameter of fractional which equal to quantity of single cubes in volume unit. The determines shungite structure is compared with proposer early models «cubes with percolation» and «sand with liquid». It is established the satisfactory agreement. It is noted that the most important object of present work is the investigation of distribution of checks chains on the binomial conductivity field of each investigated specimen with the purpose of determination of its integral conductivity. It is described the general characteristics of specimens and methods of measuring. There was investigated the same specimens as in first and second parts of this work. It was investigated 32 specimens grouped to nine groups on the sign of the

same carbon concentration. The methods of specimen parameters measuring also as a whole coincides with those described in first and second parts of this work. So the volume concentration was determined by coulomb-metric titration. The distribution of conducting and non-conducting regions on the flat processed specimens surfaces was determined by electro-force microscope by resistor-spreading method. The result of these measuring was the conductivity maps for the analysis of its it was made its discretization with binomial numerical processing. The scanning of these binomial maps was to be able to determine the quantity and structure of chains binomial elements distribution white and black phases (carbon and quarts). In the quality of the original etalon it was employed the measure of conductivity by contact methods – by two and four contacts. By these data it was build the dependence of conductivity from the carbon concentration which was approximated by quadratic polynomial. It is investigated two variants of approximation polynomial determination – by the least square method with the building of corresponding tables and with the standard mathematic package “Matlab” with the aid of command “polyfit”. It is established that the advantage of tables method is the high degree of approximation and the defect – some cumbersome when the polynomial degree is more the two. The advantage of package “Matlab” is simplicity of application so as the polynomial of 3-4 degree and defect – comparatively low accuracy. In the framework of this paper it was recognized that the optimal for the polynomial of second degree which demands high accuracy to employ the table method and for polynomial which demand less accuracy and polynomial third degree employ the package “Matlab”. By scanning of binomial maps it is calculated the quantity of chains having established extent. After this calculation for each value of extent the whole quantity of chains is added. The scanning was made along the horizontal and vertical lines after this from two determined values the middle arithmetical value was calculated which is accepted as the measure of chains quantity of established color. For white chains (carbon) it is found the scattering of determined values by small extent is 25% and by the extent is increased it is diminishing try to attain zero. It is investigated the typical cases of dependence chain quantity from its extent by different carbon concentration. It is

made the approximation of determined values by three degree polynomials. It is shown that by small and middle concentrations (less then 70%) the maximum value of polynomial take place by chain extent is equal to binomial unit and by large concentrations (more then 70%) maximum value of polynomial is fall to maximum possible chain extent (in this case – 20 binomial units). It is made the quality investigation of correlation between white chains extent (carbon) and integral conductivity. It is found that by increasing of chains extent the integral conductivity mast increase. It is proposed the scheme of stepped quantity analysis of dependence of chain extent from carbon concentration. It is found that the most important moment of this task is the establishment of normalized by own maximum polynomial dependence of chain quantity from its extent. On the basis of determined data it is build the dependence of middle values of chain extent on the determined level from the carbon concentration which after this is approximated by polynomial of second degree. It is investigated the particularity of determined data from the value of established level. It is shown that the optimal for natural results is the level about 0,1 from maximum polynomial value in the frame of whole concentration changing from zero to 100%. On the basis of determined data it is build the dependence of middle extent values on established level from carbon concentration which is approximated by polynomial of second degree. It is made the comparison of determined polynomial with the polynomial which describes the dependence of conductivity from concentration which is determined by contact method. It is shown that in the case of introduction some normal coefficients both dependences are in good agreement to each other (the distinction is less then 5%). It is proposed the model which establishes the simplification in accuracy on normal coefficients between the chains extent on established level and integral conductivity of specimen as a whole. It is found the analytical formula which describes this dependence in the accuracy of about some units of percents. It is proposed the method of measuring of integral specimen conductivity on the basis of analysis of its binomial conductivity maps determined by electro-force microscopy method.

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

## Введение

В двух предыдущих частях настоящей работы [1,2] исследовались свойства графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Главное внимание было уделено структурным свойствам, лежащим в основе многих других, в том числе электрических свойств материала. Инструментом исследования явилось получение карт проводимости, бинарная обработка которых позволила моделировать на микроуровне с разрешением порядка 1 мкм пространственное распределение проводящей фазы (углерода) и непроводящей (кварца).

В первой части настоящей работы [1] кратко охарактеризованы основные свойства шунгита. Отмечено, что материал представляет собой природный композит, состоящий из двух фаз – проводящего углерода и непроводящего кварца. Частицы того и другого имеют микронные размеры и перемешаны в хаотическом порядке. Главным объектом исследования явилось объемное содержание (концентрация) углерода, разделенного прослойками из кварца. В качестве основного метода определения концентрации углерода избран неразрушающий метод электросиловой спектроскопии. В качестве контрольного использовался метод экспресс-анализа, состоящий в химическом анализе содержания углерода в газах, получающихся при сжигании шунгита в трубчатой печи. Исследуемые образцы были вырезаны в виде пластин из объемных кусков шунгита размером до нескольких сантиметров. Было исследовано 32 образца с объемным содержанием углерода от 5 до 97 процентов.

Результатом измерений проводимости растекания с помощью силового микроскопа, являлись двухцветные карты проводимости, белый цвет участков которых соответствовал проводящему углероду, а черный – непроводящему кварцу. Для более определенного выявления пространственной структуры распределения углерода карты проводимости подвергались бинарной обработке, для чего на карту накладывалась квадратная сетка размером 20 на 20 квадратных ячеек, после чего те ячейки, в которых площадь, занимаемая

черным цветом, составляла больше половины площади ячейки, окрашивались целиком в черный цвет, а те ячейки, где площадь, занимаемая черным цветом, составляла меньше половины площади ячейки, окрашивались в белый цвет. Полученные таким образом бинарные карты из 400 ячеек подвергались статистической обработке. С точки зрения сочетания достаточного пространственного разрешения и разумного количества затрат труда, оптимальной была признана сетка размером 20 на 20 мкм, содержащая 400 квадратных ячеек по 1 кв.мкм.

Было показано, что количество белых ячеек бинарных полей карт проводимости исчерпывающим образом отражает объемную концентрацию углерода. В качестве приближения к наблюдаемым результатам была предложена эмпирическая формула в виде квадратичного полинома, построенного по методу наименьших квадратов.

Было выполнено сравнение значений концентрации углерода, полученных двумя методами: по картам проводимости и по методу экспресс-анализа. Показано, что метод электросиловой спектроскопии по сравнению с методом экспресс-анализа дает значения концентрации, заниженные, примерно на 11%. Отмечено, что высокая близость результатов обоих методов позволяет рассматривать метод электросиловой спектроскопии как удобный инструмент определения концентрации углерода в шунгите, применимый без уничтожения образца. Даны некоторые практические рекомендации по использованию метода. В качестве важнейшего требования для развития работ отмечена необходимость дальнейших исследований месторождений шунгита в экспедиционных условиях.

Во второй части настоящей работы [2] продолжено исследование бинарных карт проводимости тех же образцов с целью более подробного выявления структуры пространственного распределения проводящей и непроводящей фаз.

Главным инструментом анализа структуры шунгита явилось исследование цепей клеток того и другого цвета на бинарном поле

проводимости, а также связь параметров цепей с полученной в первой части концентрацией углерода. Приведена процедура получения параметров цепей по результатам построчного сканирования бинарных полей, состоящая в суммировании количества цепей заданной протяженности по всему полю. Рассмотрено распределение количества цепей в зависимости от концентрации углерода. Показано, что максимальное количество цепей приходится на среднюю концентрацию около 50%, а в обе стороны от этого значения по краям диапазона концентрации количество цепей убывает, стремясь к нулю. Выполнено приближение экспериментальных данных квадратичным полиномом имеющим максимум при концентрации в 50%. и равным нулю на краях диапазона концентраций, то есть при 0% и 100%.

Для каждого значения заданной концентрации введен в рассмотрение параметр дискретности структуры, нормированный на единицу по максимуму значения полученного полинома. В качестве меры дискретности распределения углерода введен в рассмотрение параметр единичного квадрата, сторона которого соответствует квадратному корню из площади участка, длина которого соответствует протяженности цепи, усредненной по всему полю при концентрации равной 50%. Показано, что для исследованных образцов с концентрацией порядка 50% этот параметр составляет около 2,5 мкм (точнее – 2,4776 мкм).

Для характеристики распределения углерода по объему образца введен параметр дробности, при концентрации в 50% равный количеству единичных кубов, помещающихся в единице объема (равной 1 куб.см.). Параметр дробности обобщен на весь интервал значений концентрации путем представления его в виде квадратичного полинома, максимум которого соответствует дробности при концентрации в 50%, а крайние значения на концах диапазона концентрации равны нулю.

Для концентрации в 50% на основе единичного элемента приведена геометрически правильная структура чередования областей той и другой фазы, соответствующая предложенным ранее моделям шунгита, таким как «кубики с

перколяцией» и «песок с жидкостью».

В качестве природы структурирования шунгита выдвинуто предположение о возможности формирования его структуры в процессе типа коагуляции, который имел место в ходе геологической истории шунгита. Приведена аналогия характера структуры шунгита при различной концентрации углерода с поведением доменной структуры магнетика, намагничиваемого постоянным полем. Высказано предположение о значительном повышении экранирующей способности шунгита в диапазоне около 60 ТГц, связанной с резонансным характером взаимодействия падающей электромагнитной волны с составляющими шунгит проводящими диполями, образованными единичными областями проводящей фазы.

В качестве важнейшего условия для продолжения и дальнейшего развития работ по изучению и применению структурных свойств шунгита, отмечена необходимость проведения новых геологических экспедиций с целью получения значительного количества образцов из различных месторождений.

Настоящая работа является продолжением [1,2], в первую очередь выявлению возможности получения информации об интегральной проводимости образца шунгита на основе анализа бинарных карт проводимости. В качестве опорных значений использованы данные по измерению интегральной проводимости шунгита методами двух и четырех контактов. Рассмотрено соотношение между протяженностью цепей углерода и их количеством на одном бинарном поле проводимости каждого образца. Отмечено согласие данных, получаемых из анализа упомянутого соотношения, с контрольными измерениями проводимости контактными методами. Приведенные результаты базируются на ряде предшествующих работ авторов [3-11], частично обобщенных в монографии [12].

### **1. Общая характеристика образцов и методики измерений**

В настоящей работе исследовались те же образцы, что в первых двух частях [1,2]. Всего было исследовано 32 образца, сгруппированные в девять групп по признаку одинаковой концентрации углерода. Наименование и

содержание групп совпадают с подобными группами в работах [1,2]. Номера образцов также соответствуют номерам, приведенным в тех же работах. Основные параметры образцов приведены в таблице №1.

**Таблица № 1.** Основные параметры образцов.

№ Гр.	№№ обр.	Конц. (%)	Площ. (мкм)	Месторождение
1А	1-4	5	10, 20	Шуньга
2А	5-8	17	5, 20	Максово
3А	9-12	23	3, 10, 20	Максово
4А	13-16	34	15, 20	Чеболакша
5А	17-19	41	20	Максово
6А	20-22	47	20	Зажогино
7А	23-26	53	10, 20	Максово
8А	27-29	73	20, 20	Шуньга
9А	30-32	97	20, 20	Максово

Структура таблицы следующая. В первом столбце указан номер группы, объединяющий в себе образцы с одинаковой концентрацией углерода. Во втором столбце приведены номера образцов, составляющих группы, приведенные в первом столбце. В третьем столбце приведена концентрация углерода, единая для всей соответствующей группы образцов. В четвертом столбце приведен размер стороны квадратной площадки, по которой осуществлялось сканирование зонда микроскопа при снятии карты проводимости. В пятом столбце указаны названия месторождений, откуда были получены образцы данной группы.

Методика измерений параметров образцов также полностью совпадала с описанной в работах [1,2]. Так объемная концентрация углерода определялась методом кулонометрического титрования. Распределение проводящих и непроводящих областей на плоских предварительно обработанных поверхностях образцов снималось с помощью электросилового микроскопа по методу сопротивления растекания.

Результатом измерений являлись карты проводимости, отражающие в двух градациях наличие проводимости измеряемой фазы. В графическом режиме эти карты были представлены в виде совокупности четко разграниченных черных и белых областей, где белые области соответствовали проводящему углероду, а черные – непроводящему кварцу.

Для анализа карт проводимости выполнялась их дискретизация с бинарной цифровой обработкой. Схема «оцифровки» карт проводимости иллюстрируется рис.1 [1,2].

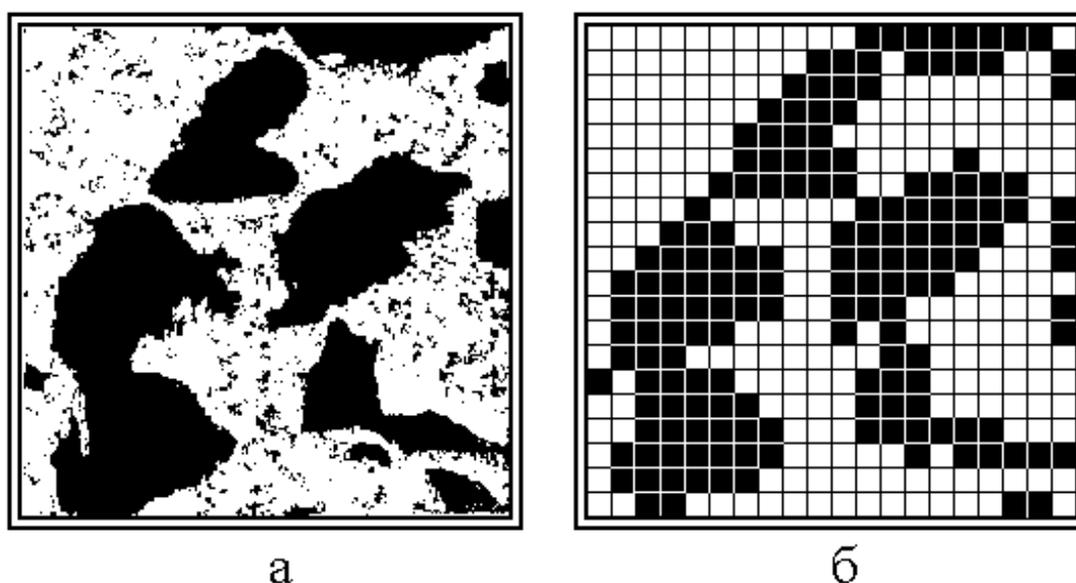


Рис.1. Схема цифровой дискретизации карт проводимости для образца № 17.  
а – исходная карта проводимости,  
б – та же карта проводимости после бинарной обработки.

На рис.1а показана исходная карта проводимости, полученная методом электросилового спектроскопии. Размер исходной карты – 20 на 20 мкм. На эту карту накладывалась сетка из квадратных ячеек размером 1 на 1 мкм. Далее в каждой ячейке анализировалась степень ее почернения. Если черный цвет занимал более половины площади ячейки, то такая ячейка вся целиком окрашивалась в черный цвет. Если черный цвет занимал менее половины площади ячейки, то такая ячейка окрашивалась в белый цвет. Полученная бинарная карта показана на рис.1б.

Далее осуществлялось сканирование каждой горизонтальной полосы ячеек слева направо, причем регистрировались два параметра: протяженность участка следовавших друг за другом ячеек того и другого цвета. После прохождения всех строк сверху вниз карта поворачивалась на девяносто градусов, после чего такое же сканирование повторялось.

Согласно введенной в [1] для удобства изложения терминологии, называем далее изображение, подобное показанному на рис.1а «картой», а изображение, показанное на рис.1б – «полем». Горизонтальные ряды поля, по которым производится сканирование, называем «строками», а вертикальные – «столбцами». Единичные элементы поля того и другого цвета (единичные ячейки сетки) называем «клетками», а участок строки или столбца, где элементы одного цвета идут друг за другом – «цепью» соответствующего цвета. Количество клеток в цепи будем называть ее «протяженностью».

Целью настоящей работы является установление соответствия между структурой бинарной карты проводимости, подобной показанной на рис.1б, и интегральной проводимостью образца, на котором эта карта была получена.

## **2. Проводимость, измеренная контактным методом**

Для того чтобы далее можно было объективно оценить значения проводимости, получаемые их анализа карт проводимости, обратимся сначала к рассмотрению проводимости, измеренной на исследуемых образцах контактными методами – по двум и четырем зондам. Методика измерения является стандартной и в достаточной степени описана в учебном руководстве [13]. Применительно к исследованию шунгита методика измерения обоими методами приведена в монографии [12]. Поскольку анализ контактных измерений основным предметом настоящей работы не является, приведем лишь краткую сводку полученных результатов.

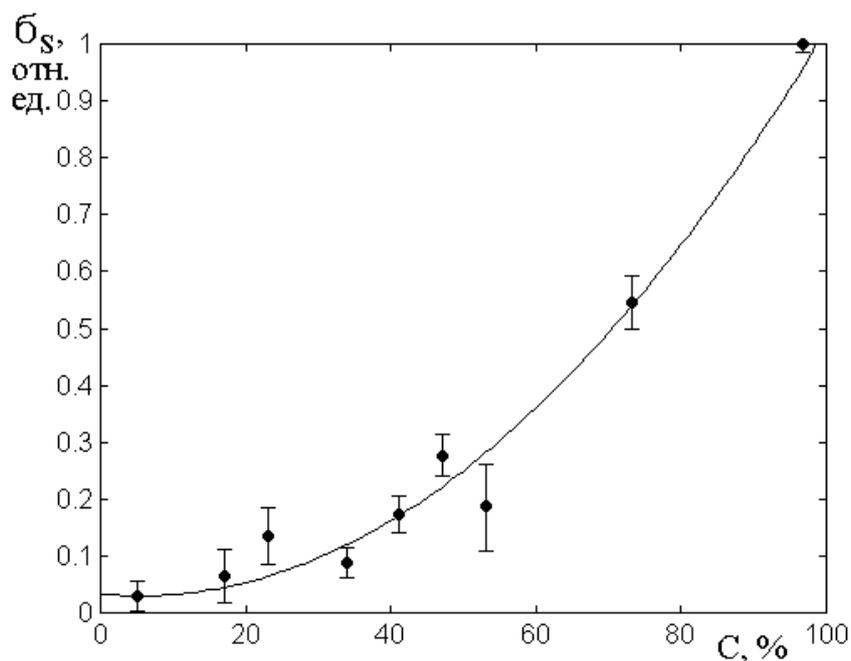
Эксперименты показали, что на исследованных образцах проводимости по двум контактам и по четырем контактам очень сильно различаются, однако тенденция увеличения проводимости по мере увеличения концентрации – одна и та же. Поэтому для каждого метода взято отношение к величине

проводимости при самой высокой концентрации углерода (для двух контактов –  $667 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ , для четырех –  $9000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ ), после чего из двух относительных значений по каждой концентрации найдено среднее, что и приведено в последнем столбце приведенной далее таблицы №2.

**Таблица №2.** Проводимость, полученная контактными методами (по двум и четырем контактам, после чего найдено среднее относительное значение).

№ Гр.	Конц. %	Пров. 2 к.	Пров. 4к.	Пров. 2к./667	Пров. 4к./9000	Пров. отн. уср.
1А	5	33	38	0,0495	0,0042	$0,0268 \pm 0,0227$
2А	17	67	190	0,1004	0,0211	$0,0608 \pm 0,0397$
3А	23	125	780	0,1874	0,0867	$0,1370 \pm 0,0504$
4А	34	71	600	0,1064	0,0667	$0,0865 \pm 0,0199$
5А	41	100	1785	0,1499	0,1983	$0,1741 \pm 0,0242$
6А	47	167	2800	0,2504	0,3111	$0,2808 \pm 0,0304$
7А	53	167	980	0,2504	0,1089	$0,1796 \pm 0,0708$
8А	73	333	5200	0,4993	0,5778	$0,5386 \pm 0,0393$
9А	97	667	9000	1,0000	1,0000	$1,0000 \pm 0,0000$

Рассмотрим теперь рис.2, построенный по данным этой таблицы.



**Рис.2.** Зависимость усредненной нормированной проводимости от концентрации углерода. Построена по последнему столбцу таблицы №2.

Здесь просматривается что-то наподобие перколяции, то есть эта кривая может быть представлена в виде двух прямых отрезков с изломом около 50%, то есть примерно то же, что приведено в более ранних работах [5,11,12].

Линия построена по эмпирической формуле, полученной методом наименьших квадратов [14, стр.98-99], примененным в наших предыдущих работах [1,2]:

$$y = 0,0001115 x^2 - 0,001246 x + 0,0334218, \quad (1)$$

где  $x \rightarrow C$ ,  $y \rightarrow \sigma_S$ .

Для построения аппроксимирующего полинома использовалось квадратичное приближение вида:

$$y = ax^2 + bx + c. \quad (2)$$

Соответствующие таблицы «А» и «Б» приведены далее.

**Таблица №3** – таблица «А». Базовые значения концентрации.

№ строки	$t^0$	$t^1$	$t^2$	$t^3$	$t^4$
1	–	–	–	–	–
2	1	0	0	0	0
3	1	5	25	125	625
4	1	17	289	4913	83521
5	1	23	529	12167	279841
6	1	34	1156	39304	1336336
7	1	41	1681	68921	2825761
8	1	47	2209	103823	4879681
9	1	53	2809	148877	7890481
10	1	73	5329	389017	28398241
11	1	97	9409	912673	88529281
12	1	100	10000	1000000	100000000
13	–	–	–	–	–
14	11	490	33436	2679820	234223768

В этой таблице в третьем столбце в качестве вспомогательного параметра  $t$  под обозначением  $t^1$  приведены значения объемной концентрации углерода, полученные методом экспресс-анализа. Именно эти значения отложены по горизонтальной оси на рис.2. В остальных столбцах приведены степени вспомогательного параметра  $t$  от нулевой до четвертой в порядке возрастания. В последней строке №14 приведены суммы всех чисел по каждому столбцу в отдельности.

**Таблица №4** – таблица «Б». Проводимость относительная усредненная. (Базовые значения  $Q$  приведены в последнем столбце таблицы).

№ строки	$Q$	$tQ$	$t^2Q$
1	–	–	–
2	0,0000	0,0	0,0
3	0,0268	0,1340	0,6700
4	0,0608	1,0336	17,5712
5	0,1370	3,1510	72,4730
6	0,0865	2,9410	99,9940
7	0,1741	7,1381	292,6621
8	0,2808	13,1976	620,2872
9	0,1796	9,5188	504,4964
10	0,5386	39,3178	2870,2000
11	1,0000	97,0000	9409,0000
12	1,0000	100,0000	10000,0000
13	–	–	–
14	3,4842	273,4319	23887,0000

Система уравнений для коэффициентов полинома:

$$33436 a + 490 b + 11 c = 3,4842; \quad (3)$$

$$2679820 a + 33436 b + 490 c = 273,4319; \quad (4)$$

$$234223768 a + 2679820 b + 33436 c = 23887,0000. \quad (5)$$

Решение этой системы:  $a = 0,0001115$ ,  $b = -0,001246$ ,  $c = 0,0334218$ .

Подставляя  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в (3) получаем искомый полином в виде:

$$y = 0,0001115 \cdot x^2 - 0,001246 \cdot x + 0,0334218. \quad (6)$$

Именно эта кривая приведена на рис.2.

### 3. Замечание об аппарате для вычисления полиномов

В предыдущих частях настоящей работы [1,2] использовалось квадратичное приближение, для чего применялся прием получения коэффициентов полинома по методу наименьших квадратов, состоящий в получении двух таблиц, соответствующих степеням переменной и приближаемого значения [14, стр.98-99]. Этот прием имеет довольно высокую точность, позволяющую получить для коэффициентов полинома до шести значащих цифр. Однако для полиномов более высоких степеней этот прием становится довольно громоздким, так как степень переменной должна на две единицы превышать степень полинома, так что, например, для полинома пятой степени потребуется таблица из восьми столбцов (с показателями от нулевой до седьмой степени). Из вида рассматриваемых далее зависимостей количества цепей от их протяженности можно заключить, что для их аппроксимации требуются полиномы более высокого порядка, чем второй. Поэтому в рамках настоящей работы авторы сочли более удобным не составлять громоздкие таблицы, а воспользоваться готовым математическим пакетом для получения требуемых полиномов. В качестве достаточно простого пакета был выбран Matlab [15], обеспечивающий приближение по методу наименьших квадратов с помощью всего одной команды `polyfit` [15, стр.192-193]. Недостатком здесь является ограничение степени полинома не выше пятой. Другим недостатком является невысокая точность, с чем приходится мириться во имя удобства расчета.

Далее в разделе №4, посвященном зависимости проводимости от концентрации углерода, на примере квадратичного полинома будет выполнено сравнение точности, обеспечиваемой пакетом Matlab [15] и методом составления таблиц [14].

#### 4. Корректность полиномов, получаемых разными методами

Поскольку основным рабочим инструментом в настоящей работе будет вычисление полиномов, рассмотрим кратко эффективность такого вычисления различными методами на примере уже полученного квадратичного полинома для проводимости (рис.2).

Обратимся к рис.3, где показаны такие зависимости, полученные различными методами. Сплошная кривая 1 построена методом наименьших квадратов с использованием таблиц «А» и «Б» (как показано в разделе №2. При построении использовались значения концентрации во всем диапазоне ее изменения, в том числе в предположении, что при концентрации равной нулю проводимость также равна нулю, а при концентрации, равной 100% нормированная проводимость равна единице.

Обе пунктирные кривые построены с использованием пакета Matlab. Кривая 2 построена без учета значений проводимости в крайних точках диапазона изменения концентрации, кривая 3 – с учетом этих значений.

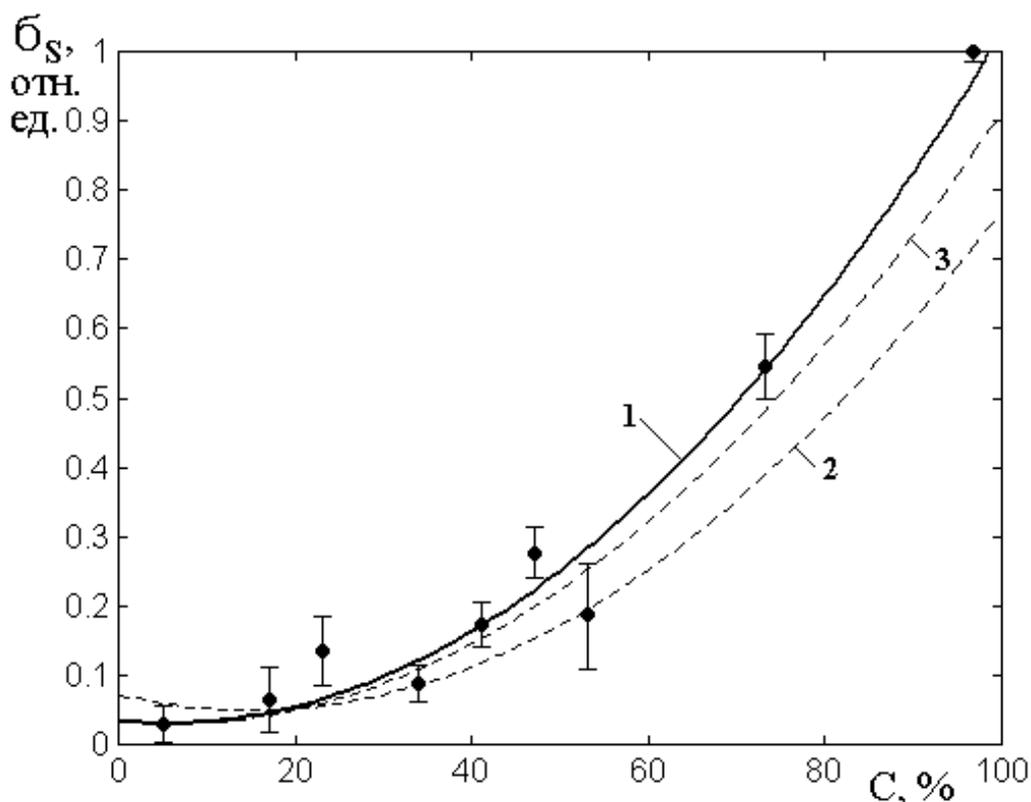


Рис.3. Различные варианты приближения зависимости проводимости от концентрации углерода с помощью квадратичного полинома.

Из рисунка видно, что только при концентрациях вблизи 20% все зависимости дают одинаковый результат. При меньших концентрациях кривая 2 дает несколько завышенные значения, что связано с неучетом нулевого значения проводимости при нулевой концентрации. При концентрациях выше 20% кривые, полученные с помощью пакета Matlab дают результаты, несколько заниженные относительно кривых, полученных с помощью таблиц «А» и «Б». Расхождение увеличивается и при максимальной концентрации в 100% для кривой 2 составляет около 20%, что связано с неучетом равного единице значения проводимости при концентрации равной 100%. Для кривой 3 такое расхождение при концентрации 100% составляет около 10%. То есть учет крайних точек является весьма полезным и приводит к повышению точности.

С другой стороны, из рисунка можно видеть, что допустимые отклонения экспериментальных точек в некоторых случаях достигают 20-30%.

Таким образом, из проведенного рассмотрения можно сделать вывод, что применение пакета Matlab при обработке экспериментальных точек, получаемых в настоящей работе, вполне допустимо, однако, во-первых, по мере возможности надо учитывать крайние точки аппроксимируемых зависимостей и, во-вторых – учитывать возможные отклонения, при больших значениях концентрации достигающие 10%.

## **5. Оптимальная степень полиномиального приближения**

Из рассмотрения бинарных полей карт проводимости можно видеть, что цепи имеют различную протяженность. Можно предположить, что, чем длиннее цепи углерода и чем их число больше, тем проводимость выше.

Следуя [1], под протяженностью цепи будем понимать количество клеток одного и того же цвета, следующих друг за другом в процессе сканирования бинарного поля, соответствующего заданной карте проводимости.

При сканировании учитывалось количество цепей заданной протяженности, после чего по каждому значению протяженности количество цепей суммировалось по всему полю.

Поскольку экспериментальные точки имеют значительный разброс, рассмотрим сначала возможность их приближения с помощью полинома как можно более низкой степени, для чего обратимся к рис.4, где представлена зависимость количества цепей  $N_S$  заданной протяженности  $L_S$  от величины их протяженности на полном бинарном поле карты проводимости.

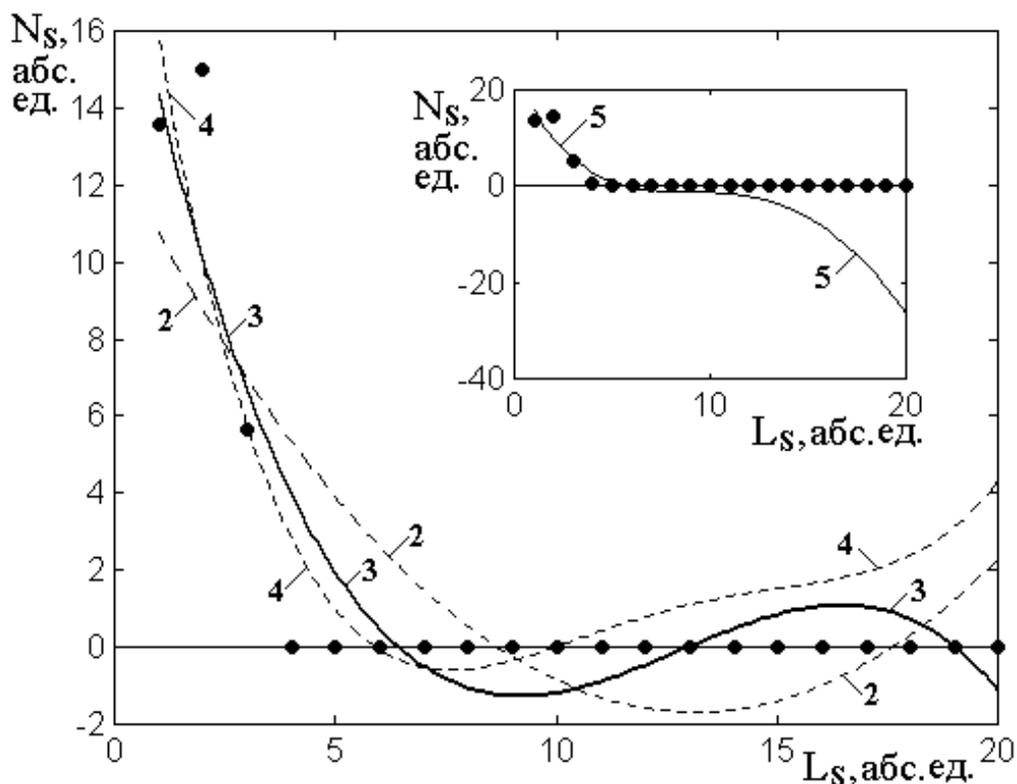


Рис.4. Приближение экспериментальных точек зависимости количества цепей от их протяженности полиномами различных степеней.

Точки – эксперимент. Номера кривых соответствуют степени полинома.  
Образец №1. Концентрация углерода – 5%.

Итак, с целью сокращения громоздкости расчетного аппарата (раздел №2), для построения полиномов далее будет использоваться программа Matlab с командой `polyfit(x, y, n)`, где  $n$  – степень полинома. Здесь  $x$  и  $y$  – векторы, представляющие собой последовательный набор чисел. Обе величины  $x$  и  $y$  берутся из эксперимента. В качестве  $x$  используется значение переменной, в данном случае – протяженность цепи  $L_S$ , в качестве  $y$  – функция от этой переменной, в данном случае – количество цепей заданной протяженности  $N_S$  на полном бинарном поле исследуемой карты проводимости. То есть строится

зависимость  $N_S(L_S)$ . Анализ карты ставит каждому значению  $L_S$  соответствующее значение  $N_S$ , то есть последовательности значений вектора  $x$  соответствует последовательность значений вектора  $y$ . Подстановка этих векторов в исполнительную часть команды `polyfit` дает коэффициенты полинома, степень которого соответствует заданному числу  $n$ .

Рассмотрим эффективность приближения экспериментальной зависимости полиномами различных степеней, чтобы выбрать показатель степени оптимальным. Обратимся к рис.4, где показано приближение экспериментальной зависимости количества цепей  $N_S$  от их протяженности  $L_S$ . Все полиномы получены с использованием пакета Matlab.

Точки отражают наблюдаемую в эксперименте зависимость количества цепей белого цвета  $N_S$  от протяженности этих цепей  $L_S$ . Измерения выполнены на полном бинарном поле, соответствующем карте проводимости для образца №1, имеющем содержание углерода 5%.

Кривые построены по следующим формулам:

Кривая 2 – полином второй степени:

$$y_2 = 0,0844x^2 - 2,2181x + 12,8851. \quad (7)$$

Кривая 3 – полином третьей степени:

$$y_3 = 0,0122x^3 + 0,4692x^2 - 5,5299x + 19,3754. \quad (8)$$

Кривая 4 – полином четвертой степени:

$$y_4 = 0,0012x^4 - 0,0616x^3 + 1,1478x^2 - 8,8834x + 23,6623. \quad (9)$$

Кривая 5 – полином пятой степени:

$$y_5 = 0,0000x^5 + 0,0008x^4 - 0,0552x^3 + 1,0950x^2 - 8,7086x + 23,4982. \quad (10)$$

Рассмотрим, в какой степени приведенные полиномы отражают наблюдаемую в эксперименте зависимость количества цепей  $N_S$  от их протяженности  $L_S$ .

Полином второй степени (кривая 2) более или менее отражает стремление зависимости  $N_S(L_S)$  кверху при малых значениях  $L_S$ , однако уже при  $L_S$  порядка 5 абс.ед. расхождение по  $N_S$  составляет около 4 абс.ед., а в области  $L_S$  около 13 абс.ед. расхождение достигает почти 2 абс.ед. Полиномы третьей и четвертой степеней (кривые 3 и 4) приближают зависимость  $N_S(L_S)$  от значений  $L_S$  около 1 вплоть до значений порядка 8 с расхождением менее 1 абс.ед. Далее, вплоть до  $L_S$  порядка 15, расхождения для обоих полиномов близки и составляют около 1 абс.ед. Однако далее полином четвертой степени (кривая 4) уходит резко вверх, отклоняясь от экспериментальных значений при  $L_S = 20$  абс.ед. на 4 абс.ед, тогда как отклонение для полинома третьей степени меняется мало, оставаясь на уровне порядка 1 абс.ед. Что касается полинома пятой степени (кривая 5 на врезке), то он дает более или менее приемлемое приближение лишь до  $L_S$  порядка 10 абс.ед., после чего его отклонение резко увеличивается, достигая при  $L_S = 20$  абс.ед. величины более 25 абс.ед. То есть этот полином для приближения экспериментальных данных не подходит.

Таким образом, из рассмотрения полиномов второй, третьей и четвертой степеней, по-видимому, предпочтение следует отдать полиному третьей степени (кубическому), отклонение хода которого (кривая 3) от экспериментальных точек во всем диапазоне изменения протяженности цепи  $L_S$  является наименьшим.

## **6. Схема получения параметров цепей при сканировании**

При сканировании учитывалось количество цепей заданной протяженности, после чего по каждому значению протяженности количество цепей суммировалось по всему полю. Такое суммирование проводилось по обоим цветам, после чего поле поворачивалось на 90 градусов, где суммирование повторялось. Из двух значений полученных сумм вычислялось среднее арифметическое, которое и принималось за меру количества цепей данного цвета.

## 7. Демонстрация типичного разброса данных

Главным предметом анализа далее будет зависимость количества цепей того или иного цвета от их протяженности. Подсчет их количества по приведенной выше схеме обнаруживает между результатами сканирования по строкам и столбцам значительный разброс. Представление о величине разброса можно получить из таблицы №5, где приведены данные, полученные путем усреднения количества цепей при сканировании по строкам и по столбцам полного поля для образца №17.

**Таблица №5.** Зависимость количества цепей от их протяженности.

Протяженность цепи	Цепи белые	Цепи черные
1	14,0±2,0	12,0±1,0
2	10,5±0,5	7,5±4,5
3	5,5±1,5	7,0±1,0
4	7,0±1,0	4,0±1,0
5	3,5±0,5	8,0±2,0
6	5,5±2,5	4,0±2,0
7	2,5±0,5	2,5±2,5
8	1,5±0,5	0,5±0,5
9	2,0±0,0	0±0,0
10	1,0±0,0	0,5±0,5
11	0,5±0,5	0,5±0,5
12	0,0±0,0	0,5±0,5
13	2,0±0,0	0±0,0
14	0,5±0,5	0±0,0
15	0,0±0,0	0±0,0
16	0,5±0,5	0±0,0
17	0±0,0	0±0,0
18	0±0,0	0±0,0
19	0±0,0	0±0,0
20	0±0,0	0±0,0

Из таблицы видно, что наибольшее отклонение наблюдается при малой протяженности цепи, тогда как при увеличении протяженности отклонение постепенно уменьшается, стремясь к нулю. Более подробно за величиной отклонения можно проследить из рис.5, где приведены зависимости количества цепей белого (а) и черного (б) цвета от их протяженности, построенные по данным таблицы №5. При построении сплошных линий на рис.5 использовались полиномы третьего порядка, полученные с помощью пакета Matlab.

Полином для белых цепей:

$$y = -0,0053x^3 + 0,2272x^2 - 3,2334x + 15,9079. \quad (11)$$

Полином для черных цепей:

$$y = -0,0028x^3 + 0,1430x^2 - 2,4175x + 13,3008. \quad (12)$$

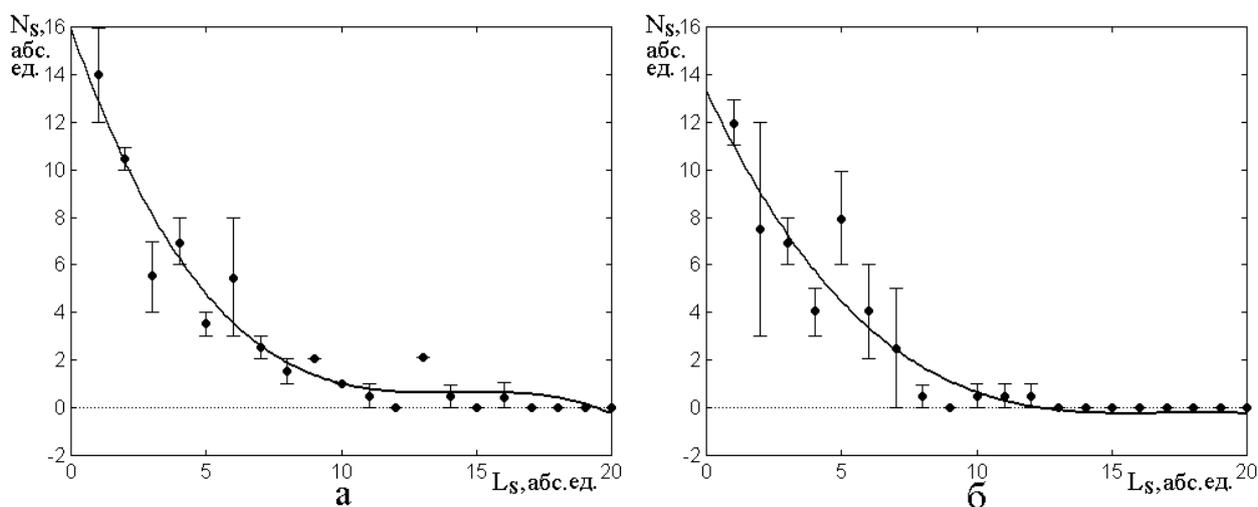


Рис.5. Зависимость количества цепей белого (а) и черного (б) цвета от их протяженности. Образец №17. Концентрация 41%.

Из рисунка можно видеть, что наибольшее отклонение наблюдается при малой протяженности цепи, тогда как при увеличении протяженности отклонение постепенно уменьшается, стремясь к нулю. Оба полинома, в основном, проходят в пределах отклонений, поэтому далее будет использоваться именно такое приближение. При этом разброс по цепям черного цвета несколько (в 2-3 раза) превышает разброс по цепям белого цвета.

Главным предметом рассмотрения настоящей работы является проводимость, определяемая углеродом, которому соответствуют белые клетки бинарного поля по карте проводимости, поэтому далее будем заниматься в первую очередь именно белыми цепями, для которых разброс, в соответствии с рис.5а, сравнительно невелик. Контрольная проверка показала, что для всех исследованных образцов порядок разброса был примерно таким же, как для образца №17, поэтому, чтобы не затемнять дальнейшие рисунки излишними деталями, разброс далее показываться не будет.

### **8. Зависимость количества цепей от их протяженности при различной концентрации углерода**

Рассмотрим теперь, как зависит соотношение между количеством цепей и их протяженностью от концентрации углерода. Обратимся к рис.6, где показаны зависимости, аналогичные приведенным на рис.4 для разных цепей белого и черного цвета, при различной концентрации углерода.

Аппроксимация экспериментальных точек выполнена с помощью полиномов третьей степени, имеющих следующий вид:

для рис.6а (цепи белые):

$$y = -0,0122x^3 + 0,4692x^2 - 5,5299x + 19,3754; \quad (13)$$

для рис.6б (цепи черные):

$$y = -0,0017x^3 - 0,0219x^2 - 0,4801x + 6,8672; \quad (14)$$

для рис.6в (цепи белые):

$$y = -0,0053x^3 + 0,2272x^2 - 3,2334x + 15,9079; \quad (15)$$

для рис.6г (цепи черные):

$$y = -0,0028x^3 + 0,1430x^2 - 2,4175x + 13,3007; \quad (16)$$

для рис.6д (цепи белые):

$$y = -0,0111x^3 - 0,2961x^2 + 2,1182x - 2,9803; \quad (17)$$

для рис.6е (цепи черные):

$$y = -0,0034x^3 + 0,1249x^2 - 1,3679x + 4,2421. \quad (18)$$

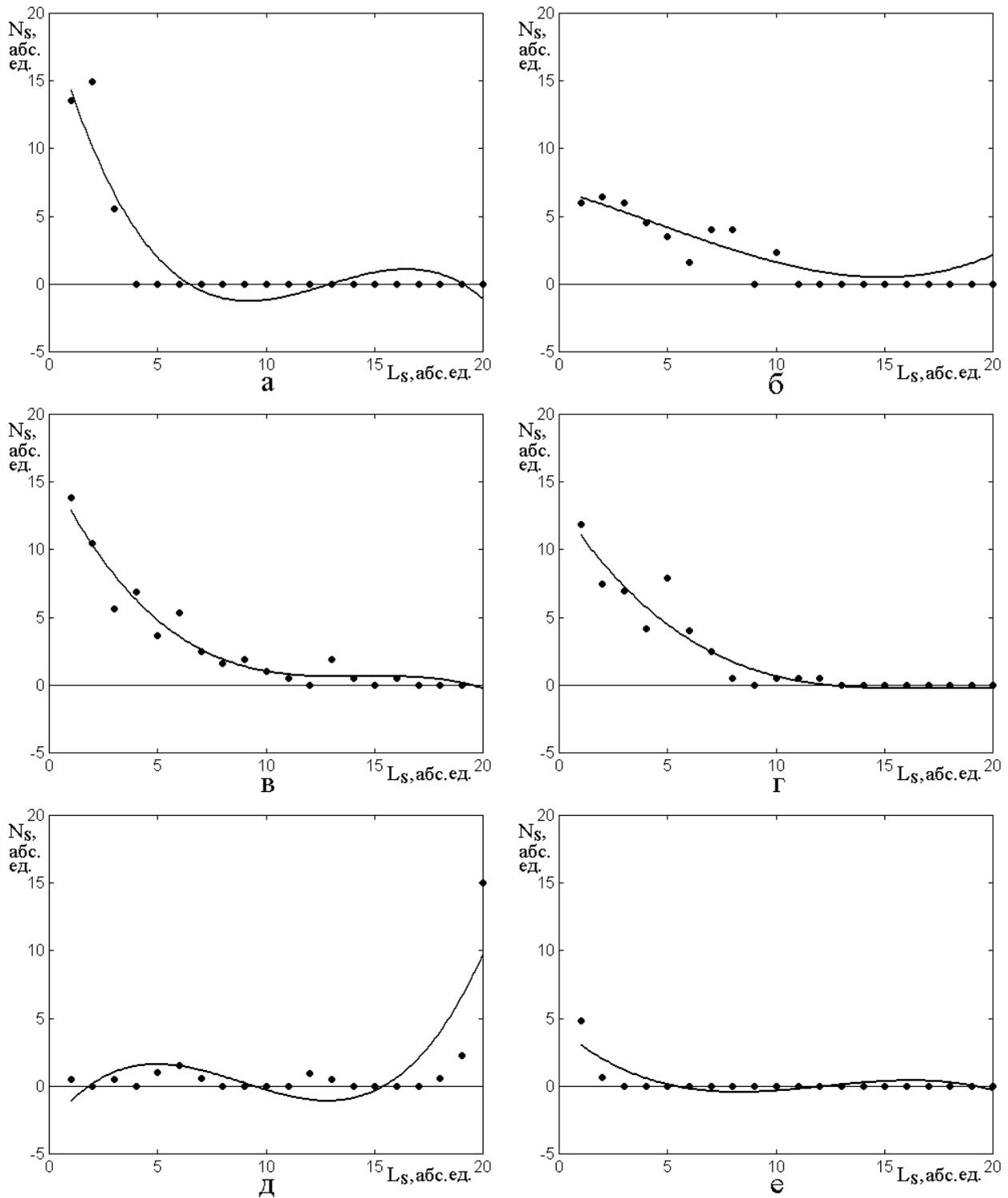


Рис.6. Зависимости количества цепей от их протяженности на полном бинарном поле при различной концентрации углерода. Левый столбец (а, в, д) соответствует цепям белого цвета. Правый столбец (б, г, е) соответствует цепям черного цвета. а, б – образец №1, концентрация углерода 5%. в, г – образец №17, концентрация углерода 41%. д, е – образец №30, концентрация углерода 97%.

Из рисунка можно видеть, что при малой концентрации (рис.ба, рис.бб) подавляющее количество цепей белых имеет малую протяженность, порядка 1-2 абс.ед., что проявляется в сильном загибе вверх до 15 абс.ед. кривой на рис.ба в области малых значений  $L_S$ . При этом количество черных цепей (рис.бб) в диапазоне изменения  $L_S$  от нуля до 10 абс.ед. меняется мало, принимая значения где-то около 3-6 абс.ед., а при больших значениях  $L_S$  падает до нуля. Такое поведение цепей того и другого цвета отражает здесь значительное преобладание черных клеток поля, что и соответствует малой концентрации углерода.

При средней концентрации (рис.бв, рис.бг) распределение цепей по протяженности, как для белых, так и для черных цепей, ведет себя примерно одинаково. При этом количество тех и других цепей при малой протяженности вплоть до  $L_S$  порядка 8-9 абс.ед., начинаясь с величины около 10-12 абс.ед., плавно спадает, а при больших значениях  $L_S$  стремится к нулю. Такое поведение цепей того и другого цвета, напоминающее безразличие протяженности цепей одного цвета относительно другого, отражает здесь примерное равенство пространственного распределения углерода и кварца, что соответствует среднему содержанию углерода порядка 50%.

При большой концентрации (рис.бд, рис.бе) значительное число белых цепей имеет большую протяженность, проходящую через почти всю площадку сканирования. Так при  $L_S$  порядка 19-20 количество цепей такой протяженности достигает 10-15 и более, что проявляется в резком росте аппроксимирующего полинома в этой области. То есть зависимость  $N_S(L_S)$ , представленная на рис.бд, ведет себя обратным образом относительно подобной зависимости при малой концентрации, приведенной на рис.ба. Там – подъем при малых значениях протяженности, здесь – при больших. Зависимость количества цепей от их протяженности для цепей черного цвета (рис.бе) наоборот имеет максимум при малой протяженности, то есть при  $L_S$

порядка единицы, а дальше очень быстро спадает до нуля. Такое поведение цепей того и другого цвета отражает здесь значительное преобладание белых клеток поля, что и соответствует большой концентрации углерода.

## **9. Качественные соображения о связи между протяженностью цепей и проводимостью**

Исходя из общих физических соображений, можно полагать, что по мере увеличения протяженности цепей белого цвета (то есть проводящего углерода) интегральная проводимость материала также должна увеличиваться.

Из визуального рассмотрения крат проводимости можно видеть, что по мере увеличения концентрации углерода протяженность цепей в самом деле увеличивается. С другой стороны, измерения контактными методами показывают, что по мере увеличения концентрации интегральная проводимость также увеличивается. То есть, по мере увеличения концентрации углерода, как протяженность цепей, так и интегральная проводимость обе увеличиваются. Из сопоставления этих положений можно полагать, что протяженность цепей белого цвета может быть мерой интегральной проводимости материала. По первому положению, то есть по зависимости проводимости от концентрации, ответ дает рис.3. По второму положению, то есть по зависимости протяженности цепей от концентрации следует провести анализ более подробно, что будет сделано далее.

## **10. Схема пошагового анализа зависимости протяженности цепей от концентрации углерода**

Приведем пошаговую схему получения соотношения между протяженностью цепей белого цвета и интегральной проводимостью. На каждом шаге будем указывать действия, требующие последовательного выполнения.

### **Шаг №1.**

Для каждого образца построить полином зависимости количества цепей от их протяженности  $N_S(L_S)$ .

**Шаг №2.**

Каждый полином нормировать на максимальное наблюдаемое для данного полинома количество цепей  $N_{S0}$  (обычно имеющее место при  $L_S = 1$  или  $L_S = 20$ ), то есть найти зависимости  $N_S/N_{S0}(L_S)$

**Шаг №3.**

Задать желаемый уровень  $P$  значения нормированного полинома, то есть задать, например  $P = 0,2, 0,1$  или какой-то другой.

**Шаг №4.**

Для нормированной на шаге №2 зависимости количества цепей от их протяженности, установить значение желаемого уровня  $P$  и найти из условия пересечения полинома  $N_S/N_{S0}(L_S)$  с этим уровнем  $P$  значение протяженности цепи для каждого образца  $L_{SPM}$ , где  $M$  – номер образца.

**Шаг №5.**

Сгруппировать полученные значения  $L_{SPM}$  по группам образцов, обладающих одинаковой концентрацией  $\tilde{N}_G$ , где  $\tilde{N}_G$  – значение концентрации, соответствующее данной группе.

**Шаг №6.**

Для каждой полученной группы образцов найти среднее значение протяженности цепи на заданном уровне  $L_{SPG}$ , где  $G$  означает концентрацию, соответствующую данной группе.

**Шаг №7.**

Построить зависимость средних значений протяженности цепи на заданном уровне  $L_{SPG}$  от концентрации  $\tilde{N}_G$ .

**Шаг №8.**

По зависимости, полученной на шаге №7, построить полином  $L_{SPG}(C_G)$ .

**Шаг №9.**

Нормировать полученный полином на его значение при максимальной концентрации  $L_{SPG0}$  (где  $G0$  – максимальное значение в исследованном

диапазоне концентраций), то есть найти зависимость  $L_{SPG} / L_{SPG0} (C_G)$ .

### Шаг №10.

Сравнить полученную зависимость протяженности цепей на заданном уровне от концентрации с зависимостью интегральной проводимости от той же концентрации.

### Шаг №11.

Если из сравнения обеих зависимостей видна недостаточность их соответствия, то задать другой уровень  $P$  значения нормированного полинома и повторить все действия, начиная с шага №3. Такие действия с вариацией уровня повторять до тех пор, пока желаемое согласие не будет достигнуто.

## 11. Коэффициенты полиномов

Начнем теперь выполнение предложенной выше пошаговой программы. В качестве первого шага займемся построением полиномов зависимости количества цепей от их протяженности  $N_S(L_S)$  для каждого образца.

По всем образцам было выполнено исследование зависимостей количества белых цепей от их протяженности по схеме, подобной приведенной в разделе №10. Рассматривалось приближение таких зависимостей с помощью полиномов третьей степени, имеющих вид:

$$y = ax^3 + bx^2 + cx + d. \quad (19)$$

Коэффициенты полиномов для всех 32 образцов приведены в таблице №6. Структура этой таблицы следующая. В первом столбце приведены номера образцов, в соответствии с таблицами №1 и №2 (а также с таблицей №2 в [1] или таблицей №1 в [2]). Во втором, третьем, четвертом и пятом столбцах приведены коэффициенты полиномов при третьей, второй, первой и нулевой степенях соответственно. В шестом столбце таблицы приведен нормирующий коэффициент, определяемый как число цепей при пересечении полиномом вертикальной оси, соответствующей крайнему значению интервала изменения протяженности цепей, то есть величине 1 или 20 абс.ед.

**Таблица №6.** Коэффициенты полиномов аппроксимации зависимостей количества цепей от их протяженности.

№№ обр.	$a$ $\langle x^3 \rangle$	$b$ $\langle x^2 \rangle$	$c$ $\langle x^1 \rangle$	$d$ $\langle x^0 \rangle$	$N_{SO}$
1	-0,0122	+0,4692	-5,5299	+19,3754	14,3025
2	-0,0100	+0,3748	-4,2614	+14,1191	10,2225
3	-0,0037	+0,1359	-1,5313	+4,9964	3,5973
4	-0,0030	+0,1119	-1,2702	+4,1964	3,0351
5	-0,0267	+1,0300	-12,2644	+44,0602	32,7991
6	-0,0248	+0,9657	-11,6267	+42,3829	31,6971
7	-0,0099	+0,3788	-4,4744	+15,8331	11,7276
8	-0,0092	+0,3467	-3,9505	+13,1674	9,5544
9	-0,0073	+0,3165	-4,4832	+20,7579	16,5839
10	-0,0110	+0,4587	-6,1586	+26,6739	20,9630
11	-0,0042	+0,2110	-3,4717	+18,5046	15,2397
12	-0,0186	+0,6990	-7,9828	+26,8214	19,5190
13	-0,0062	+0,2427	-3,1359	+14,3295	11,4301
14	-0,0055	+0,2320	-3,2248	+15,3670	12,3687
15	-0,0064	+0,2631	-3,4070	+13,9638	10,8135
16	-0,0104	+0,4122	-5,0911	+19,3775	14,6882
17	-0,0053	+0,2272	-3,2334	+15,9079	12,8964
18	-0,0050	+0,2018	-2,6140	+11,8140	9,3968
19	-0,0078	+0,3294	-4,4791	+19,6122	15,4547
20	-0,0138	+0,5496	-6,9261	+27,6951	21,3048
21	-0,0128	+0,5241	-6,8607	+28,6897	22,3403
22	-0,0073	+0,3106	-4,2900	+19,2611	15,2744
23	-0,0120	+0,4956	-6,5166	+26,9914	20,9584
24	-0,0117	+0,0592	-6,0138	+24,8593	19,3034
25	-0,0008	+0,2599	-1,3361	+9,7523	8,4746
26	-0,0057	+0,3088	-3,8711	+19,3590	15,7421
27	-0,0082	+0,3088	-3,5976	+13,9989	10,7019
28	-0,0045	+0,2239	-3,6755	+20,0894	16,6333
29	-0,0065	+0,2897	-4,2884	+21,4291	17,4239
30	+0,0111	-0,2961	+2,1182	-2,9803	9,7437
31	+0,0093	-0,2457	+1,7228	-2,1476	8,4284
32	+0,0091	-0,2426	+1,7215	-2,1492	8,0408

Из таблицы можно видеть большое разнообразие значений коэффициентов, то есть по ходу любого столбца коэффициенты могут значительно меняться. Так во втором столбце для образца №5 коэффициент  $a$  равен  $-0,0267$ , а для образца №25 тот же коэффициент составляет всего  $-0,0008$ , то есть различие между этими коэффициентами составляет около 33 раз. В третьем столбце для образца №5 коэффициент  $b$  равен  $1,0300$ , а для образца №24 такой же коэффициент равен  $0,0592$ , то есть различие составляет около 17 раз. Подобное же различие наблюдается и между коэффициентами в других столбцах.

Тем не менее, в распределении числовых значений в таблице довольно отчетливо просматривается закономерность, связанная с концентрацией углерода. Рассмотрим это на примере двух групп образцов, обладающих одинаковой концентрацией углерода. Так образцы №1-№4, составляющие группу 1А, имеют концентрацию углерода, равную 5%, образцы №5-№6, составляющие группу 2А, имеют концентрацию 17%. Во втором столбце таблицы для этих образцов в порядке их следования приведены следующие значения коэффициента  $a$  (знак для простоты опускаем):  $0,0122$ ,  $0,0100$ ,  $0,0037$ ,  $0,0030$ . Берем наименьшее значение  $0,0030$  и разделим остальные на эту величину. В результате получаем набор значений:  $4,07$ ,  $3,33$ ,  $1,23$ ,  $1,00$ .

Если такую же процедуру проделать с остальными коэффициентами для этих образцов, то получим примерно такой же набор значений. Это означает, что для всех образцов этой группы коэффициенты соответствующих полиномов примерно пропорциональны друг другу.

Если теперь проделать то же для другой группы образцов, обладающих одинаковой концентрацией, например №5-№6 (составляющих группу 2А), то значения коэффициентов полиномов опять будут пропорциональны друг другу, но набор относительных значений будет несколько другой. Пример получения относительных значений приведен в таблице №7.

Таблица №7. Относительные значения коэффициентов по группам образцов.

№ гр.	№ обр.	$\langle a \rangle$	$\langle b \rangle$	$\langle c \rangle$	$\langle d \rangle$	$\langle N_{S0} \rangle$	Среднее
1А		0,0030	0,1119	1,2702	4,1964	3,0351	
	1	4,07	4,19	4,35	4,62	4,71	$4,39 \pm 0,24$
	2	3,33	3,35	3,35	3,36	3,37	$3,35 \pm 0,01$
	3	1,23	1,21	1,20	1,19	1,18	$1,20 \pm 0,02$
	4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2А		0,0092	0,3467	3,9505	13,1674	9,5544	
	5	2,90	2,97	3,10	3,35	3,43	$3,15 \pm 0,21$
	6	2,70	2,78	2,94	3,22	3,32	$3,07 \pm 0,29$
	7	1,08	1,09	1,13	1,20	1,23	$1,15 \pm 0,06$
	8	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Структура этой таблицы следующая. В первом столбце приведен номер группы, объединяющий образцы с одинаковой концентрацией углерода. Для группы 1А концентрация составляет 5%, для группы 2А концентрация равна 17%. Во втором столбце приведены номера образцов, составляющих данную группу. В той же строке, где указан номер группы, приведены значения коэффициентов, на которые осуществляется нормирование. Это коэффициенты, соответствующие образцу, у которого коэффициенты являются наименьшими в пределах данной группы. Так для группы 1А это образец №4, для группы 2А – образец №8. В столбцах с третьего по шестой приведены нормированные значения соответствующих коэффициентов. В седьмом столбце приведены значения количества цепей, соответствующее значению полинома при протяженности цепей, равной единице  $N_{S0}$ , то есть значение полинома при  $N_S = 1$ . На это значение производится нормировка полинома так, чтобы при

протяженности равной единице, значение полинома также равнялось единице. В последнем восьмом столбце таблицы приведены средние значения нормированных коэффициентов в совокупности с таким же образом нормированным параметром  $N_{S0}$ . Приведены также квадратичные отклонения от среднего.

Из сравнения данных, приведенных в восьмом столбце таблицы для образцов каждой группы в отдельности, можно видеть, что наборы средних параметров для обеих групп несколько отличаются. Для образцов №1 и №5 отличие значительно выходит за рамки квадратичного отклонения.

Проверка показывает, что подобным образом ведут себя и другие образцы, то есть в пределах каждой группы с одинаковой концентрацией наборы нормированных коэффициентов примерно одинаковы, то есть полиномы пропорциональны друг другу, но между группами эти наборы отличаются, то есть полиномы для различных групп между собой различаются.

Можно полагать, что причиной такого различия является различная концентрация углерода в различных группах образцов, объединенных единой концентрацией.

В какой-то степени напрашивается предположение, что анализ набора усредненных параметров, приведенных в восьмом столбце таблицы №7, может служить критерием или даже инструментом для определения концентрации углерода без разрушения образца. Более подробное рассмотрение этого вопроса авторы оставляют для дальнейших исследований.

Важнейшим моментом, который можно почерпнуть из рассмотрения таблицы №6, является поведение коэффициентов полиномов для последних трех образцов №30, 31, 32 (группа 9А). Здесь резко бросаются в глаза обратные знаки этих коэффициентов по отношению к знакам коэффициентов полиномов для всех предыдущих образцов. То есть полином как бы оборачивается зеркально относительно вертикальной оси. Оборачиваемые полиномы ведут себя так, как показано на рис.ба и рис.бд. Из таблицы №6 видно, что такое обращение полиномов свойственно только последней группе образцов №30, 31,

32 (группа 9А), где концентрация углерода очень высока и составляет 97%. На картах проводимости для этих образцов белый цвет преобладает настолько, что подавляющее число цепей имеют протяженность 20 абс.ед, то есть продолжают от одного края бинарного поля до другого. При этом нормировка полинома должна производиться не относительно его значения при длине цепи равной единице, а при длине цепи равной 20 абс.ед., так как именно в этой точке полином имеет максимальное в пределах бинарного поля значение. Именно эта нормирующая величина  $N_{S0}$  приведена в последних трех строках таблицы №6. При этом пропорциональность полиномов для всех трех образцов выполняется с высокой точностью (не хуже 5%), а набор нормированных параметров, подобных приведенным в последнем столбце таблицы №6, равняется  $1,25 \pm 0,07$ ,  $1,02 \pm 0,02$ , 1,00.

## 12. Схема определения относительного количества цепей на заданном уровне

Рассмотрим теперь последующие шаги №2-№4 (раздел №10). Нормировка полинома (шаг №2) достаточно тривиальна и состоит в делении коэффициентов полиномов, приведенных в таблице №6 на нормирующий множитель  $N_{S0}$ , приведенный в последнем столбце той же таблицы, поэтому на ней подробно останавливаться не будем.

Задание уровня (шаг №3) также состоит лишь в задании конкретного числа от нуля до единицы.

Нахождение протяженности цепи для заданного уровня (шаг №4) иллюстрируется рис.7. Показаны два нормированных полинома, имеющие принципиально различный вид. Полиномы спадающие (кривая 1) свойственны образцам от №1 до №29, соответствующие малой и средней концентрации – от 5 до 73% (верхняя граница приближительна). Полиномы нарастающие (кривая 2) свойственны образцам с большой концентрацией – порядка 97% – образцы №30-№32. Здесь нижняя граница находится где-то на уровне 70-80%.

Различные заданные уровни  $P$  показаны пунктирными горизонтальными линиями. Вертикальные точечные линии соответствуют координатам

пересечения линий уровня с линиями полиномов. Стрелками на горизонтальной оси показаны получаемые значения протяженности цепей  $L_{SPM}$ , соответствующие заданному уровню.

Процедура получения этих протяженностей состоит в задании уровня, после чего из точки пересечения линии уровня с линией полинома опускается перпендикуляр на горизонтальную ось, основание которого дает требуемое значение протяженности цепи.

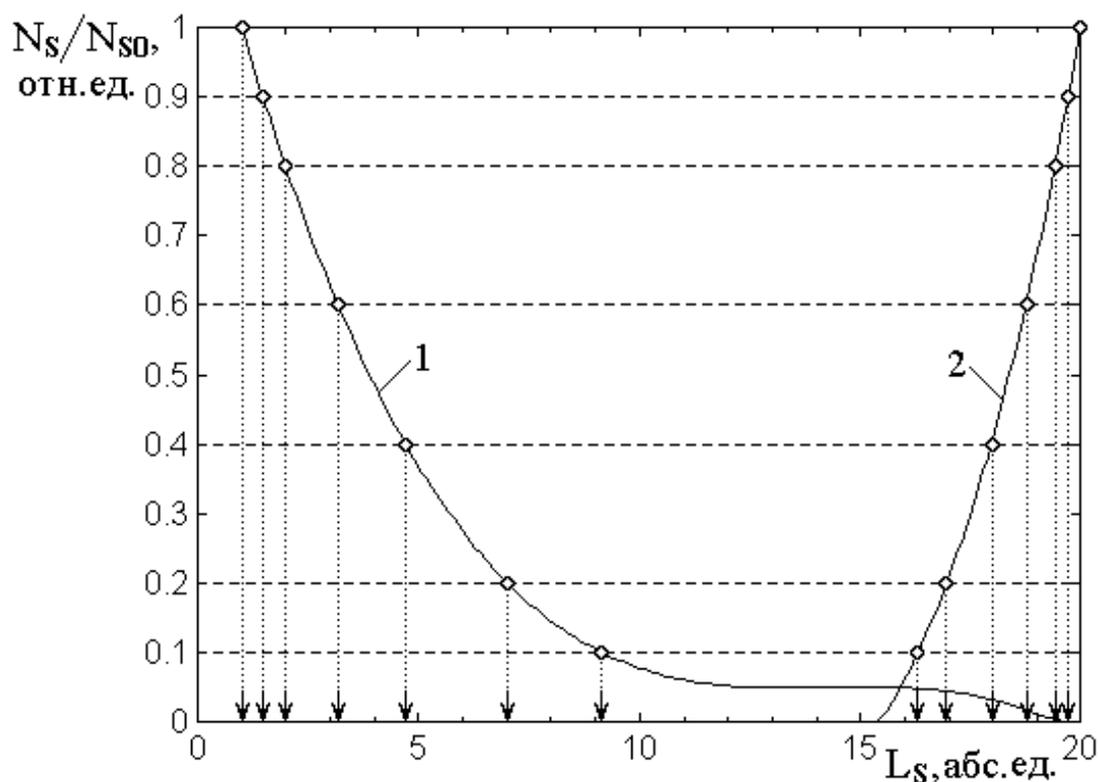


Рис. 7. Схема определения относительного количества цепей на заданном уровне.

1 – образец №17 (концентрация 41%); 2 – образец №30 (концентрация 97%).

Опыт работы авторов с картами проводимости исследовавшихся образцов показал, что довольно удобными значениями уровня являются числа 0,2, 0,1 и в какой-то степени 0,0. Последнее число не является полностью оптимальным, так как для некоторых образцов, особенно из группы 5А, где концентрация равна 41%, пересечение полинома с нулевым уровнем происходит при очень больших значениях протяженности цепи уже после прохождения полиномом

минимума (например, как для образца № 15, полином для которого приведен на рис.бв) или даже вообще не имеет места, находясь за правым краем допустимого интервала протяженности цепей (то есть при  $L_S > 20$ ). В таких случаях (их было не более пяти) протяженность цепи считалась по положению первого минимума полинома или такой полином вообще не учитывался.

### 13. Средние значения протяженности цепей на заданных уровнях

Выполним теперь последовательно шаги №5 и №6 (раздел №10), то есть найдем средние значения протяженности цепи на заданном уровне  $L_{SPG}$ , где  $G$  означает концентрацию, соответствующую данной группе. Принятые выше обозначения групп – от 1А до 9А. Полученные результаты для ряда наиболее интересных уровней представлены в таблице №8.

**Таблица №8.** Значения полиномов на разных уровнях при заданной концентрации.

№ гр.	Конц. (%)	Уровень 0,2	Уровень 0,1	Уровень 0,0
1А	5	4,22±0,12	5,00±0,17	5,92±0,23
2А	17	4,60±0,19	5,40±0,24	6,52±0,33
3А	23	5,88±1,01	7,15±1,31	9,68±2,19
4А	34	5,65±1,25	6,65±1,40	8,38±1,84
5А	41	6,87±0,74	8,53±1,02	9,90±0,00
6А	47	5,70±0,29	6,93±0,37	9,40±0,86
7А	53	6,90±1,65	8,60±2,19	9,25±0,65
8А	73	6,63±0,76	8,37±0,93	16,85±1,85
9А	97	16,90±0,00	16,20±0,08	15,23±0,09

Структура этой таблицы следующая. В первом столбце приведен номер группы исследованных образцов. Во втором столбце приведено соответствующее данной группе значение концентрации углерода. В третьем столбце приведено значение полинома на уровне 0,2 отн.ед., в четвертом и пятом столбцах – такие

же значения на уровнях 0,1 отн.ед и 0,0 отн.ед. Числовые значения, приведенные в 3-5 столбцах таблицы, получены путем усреднения с вычислением квадратичного отклонения соответствующих значений по всем образцам данной группы.

Теперь обратимся к следующему этапу – графическому построению полученных зависимостей.

#### 14. Полиномы для зависимостей на разных уровнях

Выполним теперь последовательно шаги №7-№8 (раздел №10), то есть построим зависимости средних значений концентрации на заданном уровне по группам образцов и приведем соответствующие полиномы.

#### 15. Уровень 0,2

Рассмотрим сначала уровень  $P = 0.2$ . Для этого уровня экспериментальные точки и соответствующий полином показаны на рис.8.

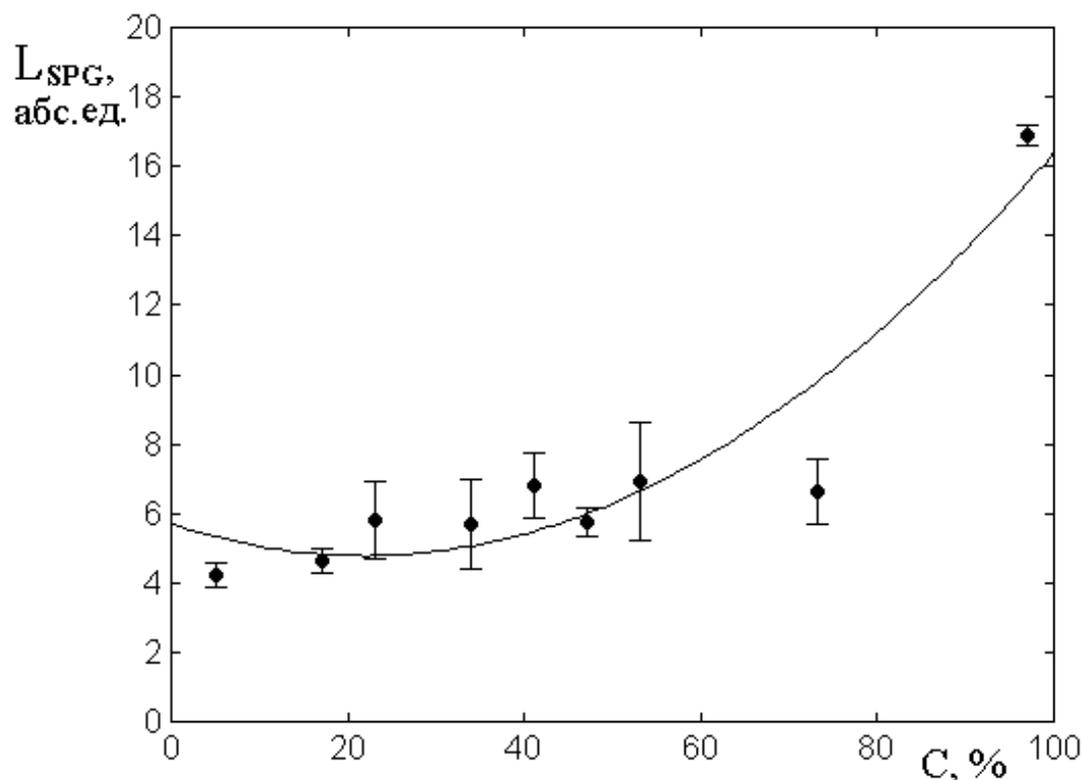


Рис.8. Зависимость протяженности цепей на уровне 0,2 от концентрации углерода (точки) и соответствующий аппроксимирующий полином (сплошная кривая).

На этом рисунке полином построен по формуле:

$$y = 0,0012x^2 - 0,0189x + 5,8203. \quad (20)$$

Из рисунка можно видеть, что аппроксимирующий полином практически везде, кроме концентраций 5% и 73% отражает наблюдаемую зависимость в пределах отклонений экспериментальных точек. То есть его можно считать аппроксимацией довольно удовлетворительной

Однако на начальном участке при концентрациях от нуля до 20% отражаемая им зависимость идет вниз, тогда как экспериментальные точки следуют вверх. Такое расхождение вынуждает обратиться к другим значениям уровня зависимости протяженности цепей от концентрации, как будет показано далее, несколько меньшему.

## 16. Уровень 0,1

Рассмотрим теперь уровень  $P = 0.1$ . Для этого уровня экспериментальные точки и соответствующий полином показаны на рис.9.

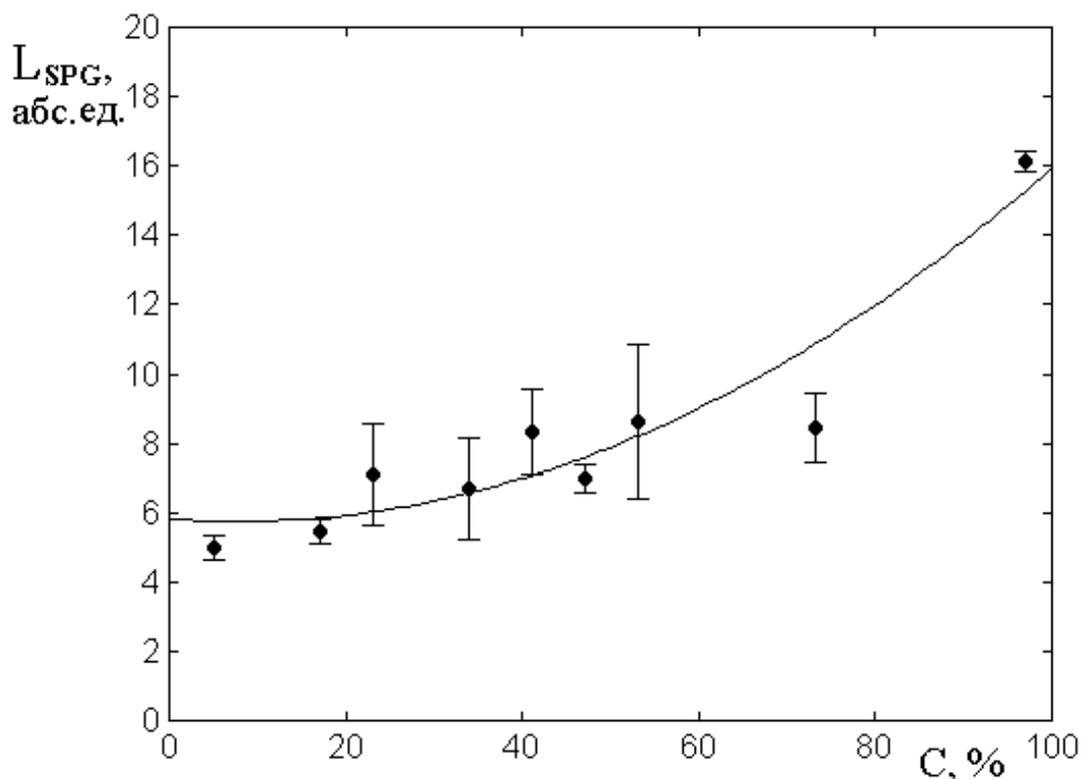


Рис.9. Зависимость протяженности цепей на уровне 0,1 от концентрации углерода (точки) и соответствующий аппроксимирующий полином (сплошная кривая).

На этом рисунке полином построен по формуле:

$$y = 0,0019x^2 - 0,0829x + 5,6837. \quad (21)$$

Из рисунка можно видеть, что аппроксимирующий полином в большинстве отражает наблюдаемую зависимость в пределах отклонений экспериментальных точек. То есть его можно считать аппроксимацией вполне удовлетворительной. В отличие от предыдущего случая при концентрациях меньших 20% аппроксимирующий полином идет сначала почти горизонтально, а затем вверх. Наблюдаемый спад в окрестности концентрации около 10% является незначительным и составляет порядка 1%. То есть этот случай аппроксимации можно считать более удачным, чем предыдущий.

### 17. Уровень 0,0

Рассмотрим теперь уровень  $P = 0.0$ . Некоторые особенности этого уровня, то есть не всегда находящиеся в пределах концентрации точки пересечения с полиномом, отмечены выше. Тем не менее, обратимся к рассмотрению этого уровня, в первую очередь для полноты картины.

Для этого уровня экспериментальные точки и соответствующий полином показаны на рис.10.

На этом рисунке полином построен по формуле:

$$y = 0,0001x^2 - 0,1072x + 5,3083. \quad (22)$$

Из рисунка можно видеть, что здесь аппроксимирующий полином, хотя и проходит между экспериментальными точками, но в большинстве случаев выходит за пределы допустимых отклонений. То есть этот случай, хотя в какой-то степени и отражает рост зависимости протяженности цепей от концентрации углерода, но все же отклоняется от эксперимента довольно значительно. Поэтому такой уровень нельзя признать удовлетворительным.

Таким образом, из проделанного рассмотрения следует признать оптимальным уровень, на котором регистрируется зависимость протяженности цепей от концентрации углерода, равным 0,1 отн.ед., к рассмотрению которого и обратимся далее.

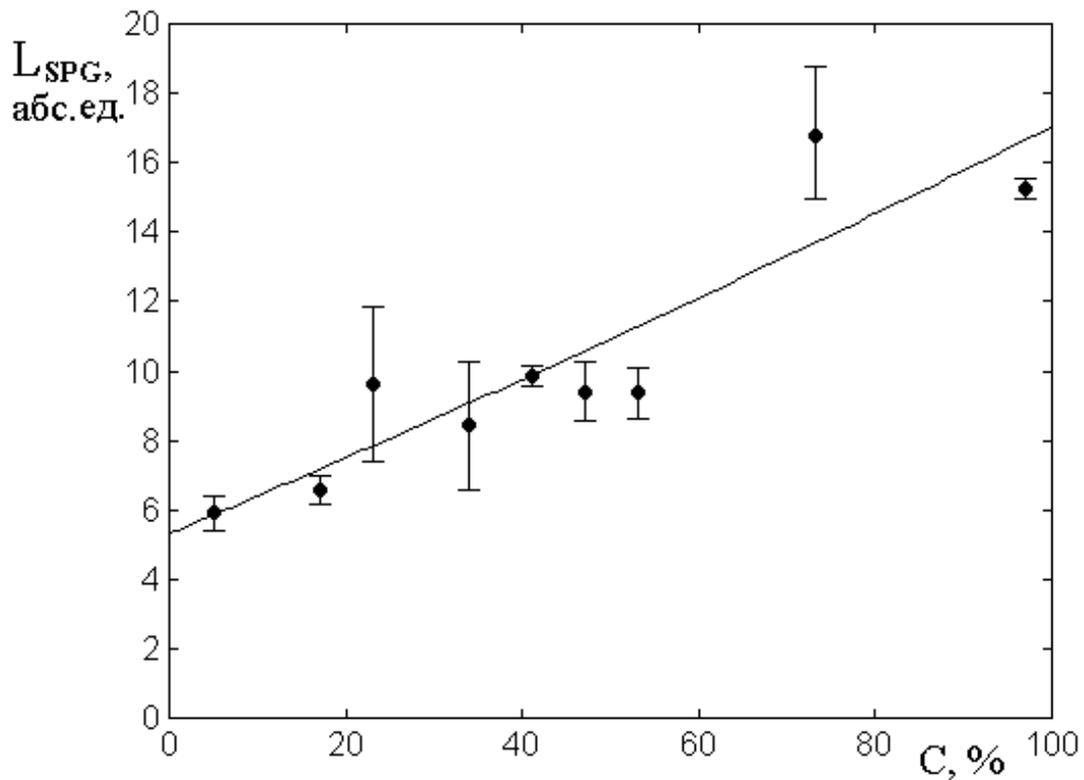


Рис.10. Зависимость протяженности цепей на уровне 0,0 от концентрации углерода (точки) и соответствующий аппроксимирующий полином (сплошная кривая).

### 18. Сравнение зависимостей протяженности цепей и интегральной проводимости от концентрации углерода

Выполним теперь сравнение между собой нормированных зависимостей протяженности цепей и интегральной проводимости от концентрации углерода. Для этого наложим их обе на один и тот же рисунок, а именно, на зависимость нормированной проводимости от концентрации, приведенной на рис.2. В результате получаем рис.11.

На этом рисунке сплошная кривая 1 построена по формуле (1):

$$y = 0,0001115 x^2 - 0,001246 x + 0,0334218, \quad (23)$$

где  $x \rightarrow C$ ,  $y \rightarrow \sigma_S / \sigma_{S0}$ , то есть совпадает с приведенной на рис.2 зависимостью нормированной проводимости от концентрации углерода.

Пунктирная кривая 2 построена по формуле:

$$y = (v - 5.5) / 10.5, \quad (24)$$

где:  $y \rightarrow L_{SPG} / L_{SPG0}$ , а также:

$$v = 0,0012 x^2 - 0,0189 x + 5,8203, \quad (25)$$

где  $x \rightarrow C$ .

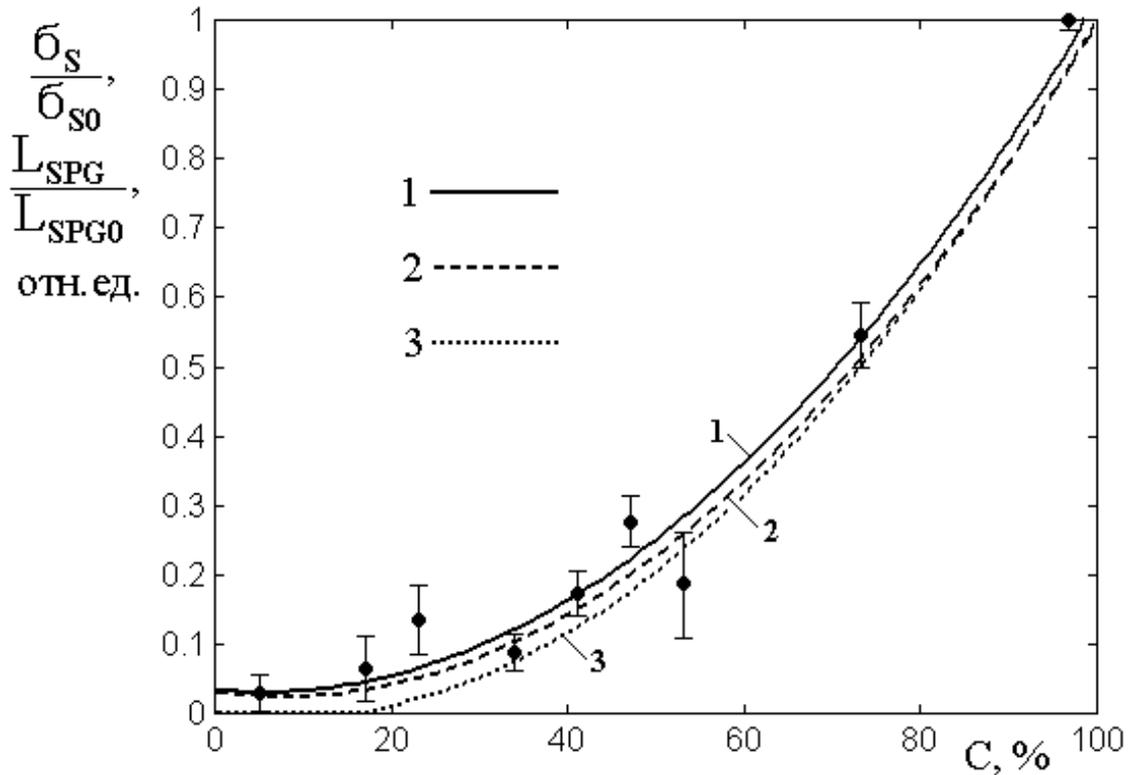


Рис.11. Нормированные зависимости проводимости (сплошная линия – 1), протяженности цепи на уровне 0,1 (пунктир – 2) и идеализированной проводимости (точечная кривая – 3) от концентрации углерода.

Здесь полином (23) совпадает с использованным ранее для аппроксимации зависимости протяженности цепей на уровне 0,1 от концентрации углерода полиномом (1), приведенном на рис.2. Дополнительные параметры 5,5 и 10,5 не изменяют квадратичный вид полинома и преследуют целью лишь достижение численного соответствия.

В идеальном случае при  $C = 0$  должно быть  $\sigma_S / \sigma_{S0} = 0$ , а при  $C = 100$  должно быть  $\sigma_S / \sigma_{S0} = 1$ . Эти условия позволяют уточнить параметры выражения (24). Так, представляя его в виде

$$w = (v - A) / B, \quad (26)$$

для  $A$  и  $B$  получаем систему уравнений:

$$[v(C = 0) - A]/B = 0; \quad (27)$$

$$[v(C = 100) - A]/B = 1, \quad (28)$$

решая которую, находим:  $A = 5,8203$ ,  $B = 10,1112$ , то есть вместо (24)

получаем:

$$w = [v(x) - 5,8203]/10,1112, \quad (29)$$

или:

$$w = (0,0012 x^2 - 0,0189 x)/10,1112, \quad (30)$$

где  $x \rightarrow C$ .

Эта зависимость представлена точечной кривой 3 на рис.11. Квадратичная часть зависимости, соответствующая формуле (30), построена при  $x \geq 15,77$ , так как ниже этого значения кривая частично заходит в отрицательную область на величину порядка  $-0,0074$ , принимая нулевое значение только при  $x = 0$ . Поэтому в интервале  $0 < x < 15,77$  при построении кривой 3 положено  $w = 0$ .

Из рисунка можно видеть, что все три кривые совпадают с довольно высокой точностью. Такое совпадение говорит о правильности сделанного предположения о том, что зависимость интегральной проводимости от концентрации углерода вполне может быть интерпретирована как зависимость протяженности цепей белого цвета на бинарной карте проводимости от той же концентрации углерода, то есть свидетельствует в пользу предложенной модели.

**Замечание.** Можно полагать, что принятие несколько более низкого, чем 0,1 уровня, например 0,095 или 0,090 позволило бы избежать перехода части полинома (30) в отрицательную область. В самом деле, из сопоставления рис.8 и рис.9 видно, что уменьшение уровня смещает минимум полинома налево, то есть может вывести его за пределы левого края рисунка, соответствующего нулевой концентрации. То есть при желании дальнейшего уточнения надо

следовать шагу №11 раздела №10, что авторы оставляют для более подробных исследований.

### **19. Анализ бинарных карт проводимости, как инструмент для определения интегральной проводимости образца**

На основе проделанного рассмотрения можно предложить способ определения интегральной проводимости образца на основе анализа его карты проводимости, снятой методом электросилового спектроскопии.

Первым этапом должна быть бинарная обработка исходной карты проводимости для данного образца, то есть получение бинарной карты, представленной в виде совокупности белых и черных клеток, из которых белые будут соответствовать углероду (типа показанной на рис.1).

Далее надо следовать схеме пошагового анализа зависимости протяженности цепей белых клеток от концентрации углерода, приведенной в разделе №10. То есть для данного образца построить полином зависимости количества цепей от их протяженности, который затем нормировать на максимальное наблюдаемое для данного полинома количество цепей. Далее – задать желаемый уровень значения нормированного полинома (удобным значением является 0,1), из которого найти значение протяженности цепи на этом уровне для данного образца. Это значение надо нормировать на максимально возможную протяженность цепи на исследуемом бинарном поле проводимости (в данном случае – 20 клеток). Имея нормированную протяженность цепи, воспользоваться зависимостью протяженности цепи на заданном уровне от концентрации углерода, типа показанной на рис.11, которая в данном случае будет являться калибровочной. То есть – по вертикальной оси отложить значение нормированной протяженности, провести горизонтальную линию до пересечения с линией калибровочного полинома, после чего из точки пересечения опустить перпендикуляр на горизонтальную ось, на которой прочесть искомое значение проводимости.

Более подробную проверку предложенного способа определения проводимости, в первую очередь его сравнение с результатами контактных

измерений, авторы оставляют в качестве предмета для дальнейших исследований.

### **Заключение**

Работа является третьей частью исследования структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита. Исследования проводятся с целью оценки возможности использования шунгита для создания планарных структур, экранирующих электромагнитное излучение. Исследования выполнены на основе карт проводимости, получаемых методом электросиловой спектроскопии.

Во введении приведен краткий обзор первых двух частей работы с перечислением полученных там результатов. Приведены основные свойства исследованных образцов и описан метод дискретизации карт проводимости, позволяющий по получаемым бинарным картам определять структурные параметры образцов. Приведена схема получения концентрации углерода на основе подсчета клеток белого и черного цвета на полях, соответствующих дискретизированным картам проводимости. Описана процедура исследования цепей клеток того и другого цвета на бинарном поле проводимости, выполняемая с целью более подробного выявления структуры пространственного распределения проводящей и непроводящей фаз. Введен в рассмотрение параметр дискретности структуры, в качестве меры которого предложен единичный квадрат, для исследованных образцов имеющий сторону 2,5 мкм. Для характеристики распределения углерода по объему образца введен параметр дробности, равный количеству единичных кубов, помещающихся в единице объема. Полученная структура шунгита сопоставлена с предложенными ранее моделями «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью», отмечено удовлетворительное согласие.

Отмечено, что главным предметом настоящей работы является исследование распределения цепей клеток на бинарном поле проводимости каждого исследованного образца с целью получения его интегральной проводимости.

Приведена общая характеристика образцов и методики измерений. В работе исследовались те же образцы, что в первых двух частях. Было исследовано 32 образца, сгруппированные в девять групп по признаку одинаковой концентрации углерода. Методика измерений параметров образцов также полностью совпадает с описанной в первых двух частях работы. Так, объемная концентрация углерода определялась методом кулонометрического титрования. Распределение проводящих и непроводящих областей на плоских предварительно обработанных поверхностях образцов снималось с помощью электросилового микроскопа по методу сопротивления растекания. Результатом измерений являлись карты проводимости, для анализа которых выполнялась их дискретизация с бинарной цифровой обработкой.

Сканирование полученных бинарных карт позволило определить количество и структуру распределения цепей бинарных элементов той и другой фазы (углерода и кварца).

В качестве исходного эталона, использовалось измерение проводимости контактными методами – по двум и четырем контактам. По полученным данным была построена зависимость проводимости от концентрации углерода, приближенная квадратичным полиномом.

Рассмотрены два варианта получения приближающих полиномов – по методу наименьших квадратов с построением соответствующих таблиц и с помощью стандартного математического пакета Matlab с использованием команды `polyfit`. Отмечено, что преимуществом метода таблиц является высокая точность, а недостатком – некоторая громоздкость при степени полинома выше второй. Достоинством метода пакета Matlab является простота обращения, в том числе для полиномов 3-4 степеней, а недостатком – сравнительно невысокая точность. В рамках настоящей работы признано оптимальным для полиномов второго порядка, требующих высокой точности, использовать метод таблиц, а для полиномов, требующих меньшей точности и полиномов третьего порядка использовать пакет Matlab.

При сканировании бинарных карт учитывалось количество цепей заданной протяженности, после чего для каждого значения протяженности количество цепей суммировалось по всему полю. Сканирование проводилось по строкам и столбцам, после чего из двух полученных значений определялось среднее арифметическое, которое и принималось за меру количества цепей данного цвета. Для цепей белого цвета (углерода) отмечен разброс полученных значений, при малой протяженности цепей составляющий до 25%, а по мере увеличения протяженности убывающий, стремящийся к нулю.

Рассмотрены типичные случаи зависимости количества цепей от их протяженности при различной концентрации углерода. Выполнено приближение полученных значений полиномами третьей степени. Показано, что при малых и средних концентрациях (до 70%) максимум значения полинома имеет место при протяженности цепей равной бинарной единице, а при больших концентрациях (более 70%) максимум значения полинома приходится на максимальную возможную протяженность цепей (в данном случае – 20 бинарных единиц).

Выполнено качественное рассмотрение соотношения между протяженностью цепей белого цвета (углерода) и интегральной проводимостью. Отмечено, что по мере увеличения протяженности цепей интегральная проводимость должна увеличиваться.

Предложена схема пошагового количественного анализа зависимости протяженности цепей от концентрации углерода. Отмечено, что ключевым моментом является задание уровня нормированного на свой максимум полинома зависимости количества цепей от их протяженности. На основе полученных данных построена зависимость средних значений протяженности цепей на заданном уровне от концентрации углерода, которая далее приближена полиномом второй степени.

Рассмотрены особенности получаемых данных в зависимости от величины задаваемого уровня. Показано, что оптимальным, с точки зрения близости к реальным данным, является уровень около 0,1 от максимальной

величины полинома в пределах полного изменения концентрации от нуля до 100%.

На основе полученных данных построена зависимость средних значений протяженности цепей на заданном уровне от концентрации углерода, которая далее приближена полиномом второй степени.

Выполнено сравнение полученного полинома с полиномом, отражающим зависимость проводимости от концентрации, полученной контактными методами. Показано, что в случае введения соответствующих нормирующих коэффициентов, обе зависимости находятся в хорошем соответствии (различие составляет менее 5%).

Предложена модель, устанавливающая однозначное соответствие с точностью до нормирующих коэффициентов между протяженностью цепей на заданном уровне и интегральной проводимостью образца в целом. Получена аналитическая формула, описывающая такую зависимость с точностью до единиц процентов.

Предложен способ измерения интегральной проводимости образца шунгита на основе анализа его бинарной карты проводимости, полученной методом электросилового спектроскопии.

### **Благодарность**

Авторы признательны В.С.Власову (СыктГУ) за обсуждение работы и полезные замечания.

Экспериментальная часть работы (снятие карт проводимости) выполнена за счет гранта РФФИ: №17-02-01138.

Теоретическая часть (модельная интерпретация и статистическая обработка результатов) выполнены при финансовой поддержке за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 14-22-00279).

## Литература

1. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 1. Концентрация углерода. // «Журнал радиоэлектроники». 2018. № 8. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/5/text.pdf>
2. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 2. Дискретность структуры. // «Журнал радиоэлектроники». 2018. № 8. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/6/text.pdf>
3. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. ПЖТФ. 2018. Т.44. №9. С.12.
4. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Влияние структурных параметров шунгита на его электропроводящие свойства. // «Журнал радиоэлектроники». 2017. №5. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may17/11/text.pdf>.
5. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Модельное представление микроструктуры, проводимости и СВЧ свойств графеносодержащего шунгита. // «Журнал радиоэлектроники». 2017. №9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf>.
6. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование проводимости графеносодержащего шунгита волноводным методом. // Сборник трудов Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии». Витебск. Беларусь. 2017. С.6.
7. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.135.

8. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Модельное представление микроструктуры шунгита в связи с его электропроводящими свойствами. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.148.

9. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Влияние подложки на отражающие и пропускающие свойства двухслойной проводящей структуры. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.166.

10. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение модели двухкомпонентной среды для оценки электрической проводимости шунгита. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.183.

11. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение электросилового спектроскопии для геометрического моделирования структуры шунгита. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.194.

12. Голубев Е.А., Антонец И.В., Щеглов В.И. Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов. Сыктывкар: Изд.СыктГУ. 2017.

13. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высш. шк. 1987.

14. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. М.: Физматгиз. 1963.

15. Потемкин В.Г. Система MATLAB. Справочное пособие. М.: ДИАЛОГ-МИФИ. 1998.

**Для цитирования:**

И. В. Антонец, Л. Н. Котов, Е. А. Голубев, В. Г. Шавров, В. И. Щеглов. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросилового спектроскопии. Часть 3. Интегральная проводимость. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. № 9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep18/1/text.pdf>  
DOI 10.30898/1684-1719.2018.9.1