

УДК 537.874; 537.624

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

И. В. Антонец¹, Е. А. Голубев², В. Г. Шавров³, В. И. Щеглов³¹ Сыктывкарский государственный университет имени Питирима Сорокина,
167001, Сыктывкар, Октябрьский пр-т, 55² Институт геологии Коми НЦ Уро РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54³ Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН,
125009, Москва, ул. Моховая, 11-7

Статья поступила в редакцию 26 марта 2019 г.

Аннотация. Рассмотрена возможность исследования структурных свойств графеносодержащего шунгита на основе анализа элементных карт, полученных методом рентгеноспектрального анализа. Для получения данных о структуре распределения углерода предложено использовать профиль почернения карты, снятый по одной прямой линии. Получены профили распределения углерода и кварца как соединения кремния и кислорода. Установлена взаимная дополнительность профилей для углерода и кварца, не зависящая от координаты. Выполнен гармонический анализа распределения углерода и кварца по координате для профиля длиной 30 мкм. На основе полученных спектров выявлены два характерных размера областей скопления углерода и кварца, по обеим составляющим равные 9,2 мкм и 2,1-2,7 мкм. Для более точного установления размеров областей предложено использовать относительные величины амплитуд по каждой гармонике в отдельности. Отмечено, что распределение областей по размеру носит вероятностный характер. Найдены вероятностные суммы углерода и кварца. Показано, что главную роль в распределении углерода и кварца играют гармоники, соответствующие размерам областей 15,0, 7,5 и 5,0 мкм. Для интерпретации полученных результатов предложена модель периодической пространственной структуры шунгита, обратная предложенной ранее модели «песок с жидкостью». Выполнен анализ пространственного распределения углерода и

кварца в одной элементарной ячейке предложенной структуры. Показано, что в пересчете на объемное распределение углерод составляет 17,6 % от общего объема исследованного образца, что хорошо согласуется с удельной концентрацией углерода, полученной методом кулонометрического титрования, равной 17,0%. На основе полученных результатов предложены рекомендации для более успешного применения метода гармонического анализа карт рентгеновской спектроскопии в задаче исследования пространственной структуры шунгита.

Ключевые слова: углерод, шунгит, электрическая проводимость.

Abstract. The possibility of structure properties investigation of graphene-contained shungite by using the element-cards which is founded by x-ray-spectrum analysis is investigated. For the founding of data about carbon space distribution it is proposed to use the blacking profile of card received along one straight line. It is found the profiles of carbon and quarts distribution where quarts is combination of silicon and oxygen. It is established the mutual addition of carbon and quarts profiles which has independence from frequency. It is executed the harmonic analysis of carbon distribution along the coordinate which length is equal to 30 micrometers. On the basis of obtained spectrum it is found two character dimensions of carbon and quarts regional congestions by both ingredients are equal to 9,2 micrometers and 2,1-2,7 micrometers. For more precise determination of regions it is proposed to use the relative values of amplitudes by all harmonics each separately. It is established that the distribution of regions by dimensions has probable character. It is found the sum probabilities of carbon and quarts. It is shown that the main role in carbon and quarts distribution plays the harmonics which correspond to region dimension equal to 15,0, 7,5 and 5,0 micrometers. For the interpretation of obtained results it is proposed the model of periodical space structure of shungite which is opposite to earlier proposed model «sand with liquid». It is made the analysis of spatial distribution of carbon and quarts in unique elementary cell of proposed structure. It is shown that by volume distribution the carbon forms 17,6% from complete of investigated sample volume. This value is in good correspondence with specific concentration of carbon which is

founded by coulomb-metric titration method which is equal to 17%. On the basis of obtained results it is proposed the recommendations fore more successful of harmonic analysis method of x-ray spectroscopy cards to the task of spatial structure of shungite investigation.

Key words: carbon, shungite, electrical conductivity.

Введение

Важной задачей электро- и радиотехники является создание планарных структур, экранирующих электромагнитное излучение [1-4]. Весьма перспективными для этой цели являются метаматериалы [5, 6], представляющие собой искусственные наборные конструкции со сложным внутренним строением [7, 8]. Требование упрощения конструкции и снижения цены стимулирует обращение к более доступным материалам. Так, весьма эффективное и достаточно дешевое экранирующее покрытие получается на основе шунгита [9-11].

Шунгит – природный углеродсодержащий материал, промежуточный по составу между антрацитом и графитом [12-14]. В грубом приближении можно считать, что это – каменный уголь, в отличие от антрацита, образовавшегося на основе торфа, имеющий в своем происхождении нефть [15, 16].

Решающим фактором, определяющим экранирующую способность шунгита, является его электрическая проводимость, которая на структурном уровне определяется наноразмерными углеродсодержащими графеновыми пачками, глобулами и лентами [17-21]. В работах [22-24] рассмотрено влияние графеновых пластин и пачек на СВЧ свойства материала, в том числе вплоть до терагерцового диапазона частот. В работах [21, 25-28] рассмотрены статическая и динамическая проводимость шунгита в диапазоне до десятков ГГц, причем показано, что динамическая проводимость превышает статическую на несколько порядков. В работах [29-33] предложена модель гранулярных токов, позволяющая сопоставить превышение динамической проводимости над статической с характерным размером проводящих областей материала.

В общем случае на микроуровне можно рассматривать шунгит, как структуру, состоящую из перемежающихся проводящих областей углерода и непроводящих областей кварца [21]. Хаотический характер формы и пространственного расположения таких областей не позволяет простыми средствами описать как геометрическую структуру, так и интегральную проводимость шунгита. В работах [21, 34-36] предложены две модели регулярной внутренней структуры шунгита «кубики с перколяцией» и «песок с жидкостью», позволяющие в какой-то степени интерпретировать наблюдаемые в эксперименте проводящие СВЧ свойства, так что ключевым моментом здесь является определение характерного размера проводящих областей.

Для определения внутренней структуры шунгита с микронным разрешением используются различные методы, из которых наиболее употребительными являются сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская дифракция [19-21, 37], где первая позволяет определить структуру поверхности, а вторая – некоторые элементы внутренней структуры. В работах [21, 38-42] для исследования структуры поверхности плоского образца шунгита предложено использовать метод электросиловой микроскопии. В работах [43-45] на основе статистического анализа полученных этим методом карт проводимости определена концентрация углерода, дискретность структуры с характерным размером областей той и другой проводимости, а также интегральная проводимость материала в целом. Трудность охвата областей размером более 20x20 мкм не позволила исследовать структурные свойства образцов на достаточно большой площади, что вызвало сильный разброс статистических данных.

В настоящей работе предпринята попытка исследования поверхности шунгита методом рентгеноспектрального анализа, позволяющего сканировать области значительно большей площади (до 200x200 мкм) с получением распределения на поверхности отдельных элементов – углерода, кремния и кислорода с разрешением порядка 0,5 мкм.

1. Методика измерений, образцы и задача исследования

Структура расположения областей отдельных элементов определялась методом рентгеноспектрального анализа при сканировании областей размером до 200x200 мкм с последующим получением распределения на поверхности отдельных элементов – углерода, кремния и кислорода. Пространственное разрешение сканирования определялось диаметром электронного луча анализатора, минимально достижимый размер которого в описываемых экспериментах составлял около 0,5 мкм. Результатом измерений являлись элементные карты, снятые при сканировании площадки образца по двум координатам, а также линейные профили, характеризующие содержание каждого конкретного элемента, снятые при одном проходе электронного луча по одной координате (длиной 30, 60, 180 мкм при ширине прохода 1 мкм).

Карты давали в значительной степени смешанную картину, в черно-белом изображении представляющую собой перемежающиеся черные и белые области с плавными переходами между ними, образованными широким интервалом градаций серого цвета. При этом белые области соответствовали кварцу, черные – углероду (или обратно в зависимости от применяемого контраста), серые области – смеси углерода и кварца (в произвольном, заранее не известном отношении). Суммарная площадь серых включений, как правило, превышала площади черных и белых областей вместе взятых, причем черные и белые области четких границ не имели. Сложность такой картины не позволяла определить содержание углерода и кварца по отдельности.

Линейные профили снимались только по одному элементу (углероду, кремнию, кислороду). Выделение происходило путем анализа спектра возбуждаемого электронным лучом рентгеновского излучения (то есть каждый элемент давал свои спектральные линии, которые регистрировались по отдельности). Результатом являлась кривая, отражающая зависящую от одной координаты интенсивность рентгеновского излучения только одного конкретного элемента. Вследствие неравномерного пространственного распределения локальной концентрации данного элемента, кривая носила

сложный характер с множеством максимумов и минимумов. Далее с целью определения характеристик пространственного распределения этого элемента выполнялся гармонический анализ наблюдаемой кривой, позволяющий по полученному спектру определить характерный размер областей скопления данного элемента.

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

Согласно [21], шунгит содержит три вида углеродных образований, различающихся характерным размером:

а) отдельные вкрапления углерода, представляющие собой изолированные друг от друга графеновые пачки, характерный размер – 1-10 нм;

б) крупные скопления углерода – глобулы, образованные слившимися воедино большими группами графеновых пачек, иногда с порой внутри, характерный размер – 10-100 нм;

в) сплошные слои углерода, образованные слившимися друг с другом крупными скоплениями углерода – слившиеся глобулы и ленты, характерный размер – 100 нм-10 мкм и более).

Одна из задач настоящего исследования состоит в том, чтобы выяснить, в какой степени предложенную в [21] классификацию углеродных образований можно считать отвечающей реальным экспериментам.

2. Элементные карты и профили

Для того чтобы продемонстрировать возможности метода элементных карт, рассмотрим в качестве примера образец шунгита с объемным содержанием углерода 17% (получено методом кулонометрического титрования [21]).

На рис.1 показана элементная карта, снятая для этого образца на площадке размером 30х30 мкм. Здесь белый цвет соответствует кремнию, черный – углероду, серый – частично тому и другому.

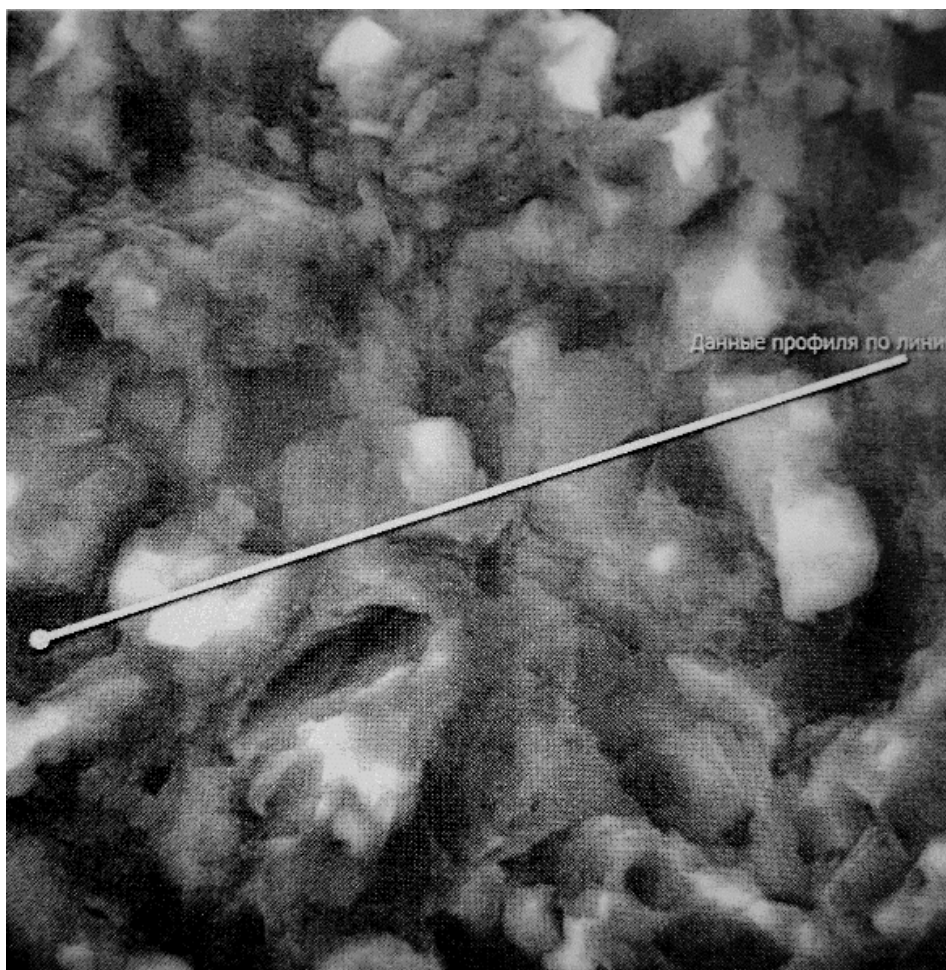


Рис.1. Элементная карта в цветовом контрасте. Сплошной белой линией показана траектория снятия элементных профилей.

Из рисунка можно видеть, что области белого и черного цвета оформлены весьма размытым образом, причем подавляющую часть карты занимает серый цвет в различных градациях. Провести более или менее уверенные контуры границ черных и белых областей весьма затруднительно, поэтому в таком виде карта годится лишь для качественного анализа содержания того и другого элемента.

Рассмотрим теперь результаты профилирования той же карты по траектории, показанной на рис.1 прямой белой линией. Обратимся к рис.2, где такие профили показаны для каждого из элементов (кремний, кислород, углерод) в отдельности.

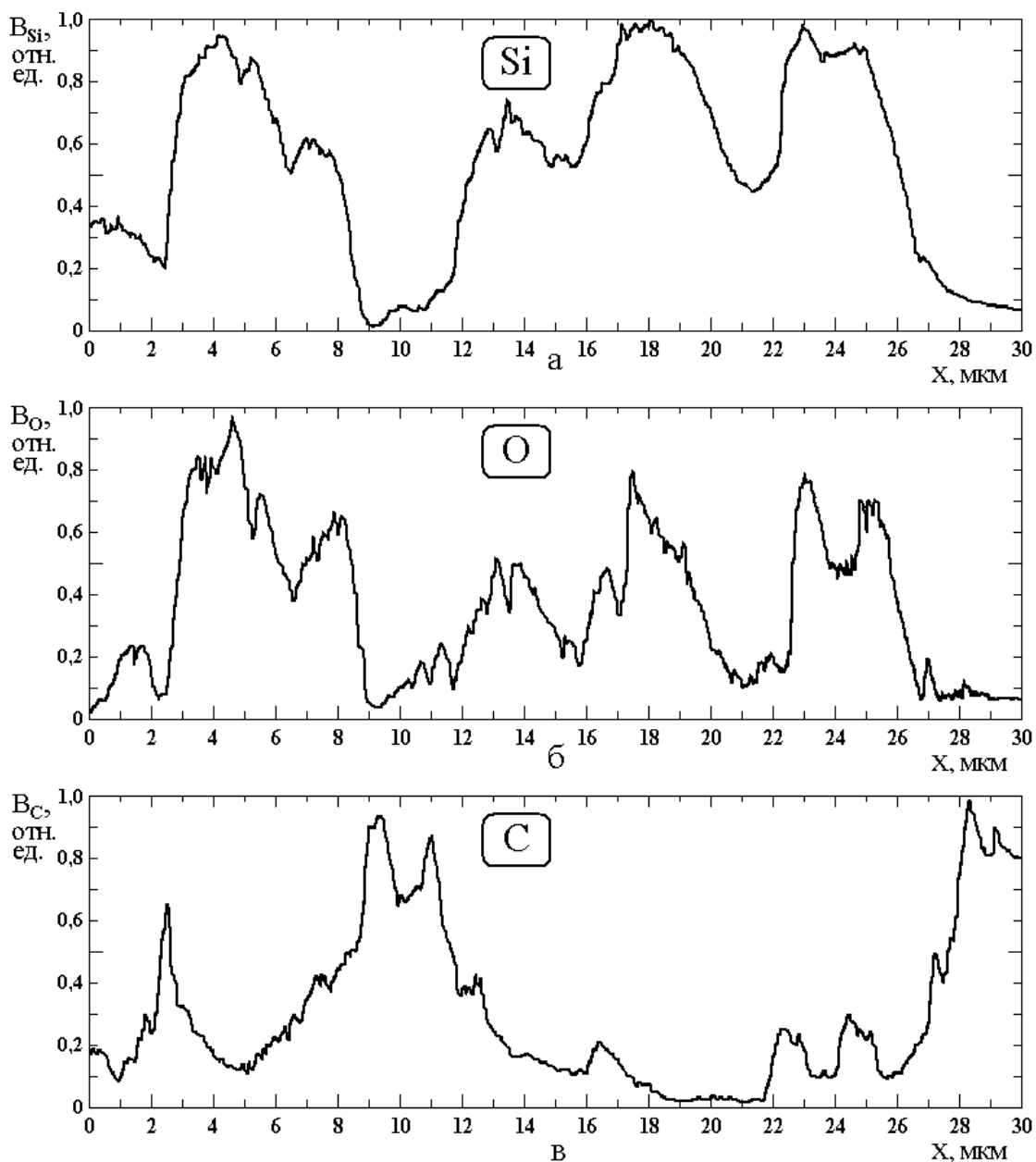


Рис.2. Профили отдельных элементов: кремния (а), кислорода (б), углерода (в), снятые по траектории, показанной на рис.1. Длина траектории – 30 мкм. Относительная интенсивность рентгеновского излучения нормирована на максимум профиля каждого элемента в отдельности.

Из рис.2 видно, что профили для всех элементов имеют сильно изрезанный характер. Из сопоставления с траекторией, приведенной на рис.1, можно видеть, что белые области карты соответствуют профилю распределения кремния (рис.2а). Профиль распределения кислорода (рис.2б) по конфигурации близок к профилю для кремния (рис.2а). Это становится очевидным, если

учесть, что кремний и кислород входят в состав шунгита в виде соединения SiO_2 , тождественного кварцу (речному песку).

3. Взаимное дополнение профилей

Из сравнения друг с другом профилей, приведенных на рис.2, можно видеть, что профиль распределения углерода (рис.2в) является как бы обратным к двум другим, то есть там, где он имеет максимумы, оба других профиля имеют минимумы. Это также становится естественным, если учесть, что углерод занимает промежуточные места между скоплениями кварца, так что там, где кварца много, углерода мало и наоборот.

Если предположить, что вся энергия зондирующего электронного луча преобразуется в энергию рентгеновского излучения, то суммарная энергия такого излучения не должна зависеть от того, на какой элемент в данной точке падает луч. То есть сумма амплитуд всех профилей при любом заданном значении координаты должна быть одна и та же. В случае нормировки она должна равняться единице.

Для проверки такого предположения было выполнено сравнение амплитуд профилей, представленных на рис.2. В соответствии с конструкцией использовавшегося в экспериментах рентгеноспектрального анализатора, интенсивность рентгеновского излучения измерялась в импульсах в секунду. при этом максимумы излучения, на которые нормировались профили, представленные на рис.2, составляли: для кремния – 7000 имп./сек., для кислорода – 3200 имп./сек, для углерода – 3600 имп./сек. Нормировочные коэффициенты без учета числа 1000, единого для всех элементов, соответственно равнялись: для кремния: $1/7,0 = 0,14$, для кислорода: $1/3,2 = 0,31$, для углерода: $1/3,6 = 0,28$. Таким образом, для подсчета суммарной интенсивности по всем профилям воспользуемся формулой:

$$B_S = 0,14 \cdot B_{Si} + 0,31 \cdot B_O + 0,28 \cdot B_C. \quad (1)$$

Результаты расчета иллюстрируются рис.3. Для получения представленных на рисунке точек брались значения амплитуд профилей по

рис.2 с интервалом по координате, равном 0,5 мкм. Проверка показала, что получаемые по формуле (1) значения B_S меняются в пределах от 1 до 4 отн.ед., причем среднее арифметическое значение составляет 0,276 отн.ед. Среднее квадратичное отклонение при этом равно 0,08828 отн.ед. Для того, чтобы привести среднее значение B_S к единице, следует нормировать значение, полученное по формуле (1), на величину среднего арифметического значения, то есть вместо (1) следует использовать нормированную формулу:

$$B_S = (0,14 \cdot B_{Si} + 0,31 \cdot B_O + 0,28 \cdot B_C) \cdot 3,623, \quad (2)$$

где нормировочный коэффициент 3,623 получается как величина, обратная 0,276. Соответственно квадратичное отклонение получается равным: $0,08828 \cdot 3,623 = 0,3198 \approx 0,32$.

Полученные по этой формуле значения B_S приведены на рис.3 в виде точек. Среднее нормированное значение, соответствующее единице, представлено на рисунке в виде сплошной горизонтальной линии. Разброс точек относительно этой линии характеризуется средним квадратичным отклонением, так что получаем: $B_S = 1,00 \pm 0,32$ отн. ед. Горизонтальные пунктирные линии соответствуют пределам среднего квадратичного отклонения: нижняя – $B_S = 0,68$, верхняя – $B_S = 1,32$.

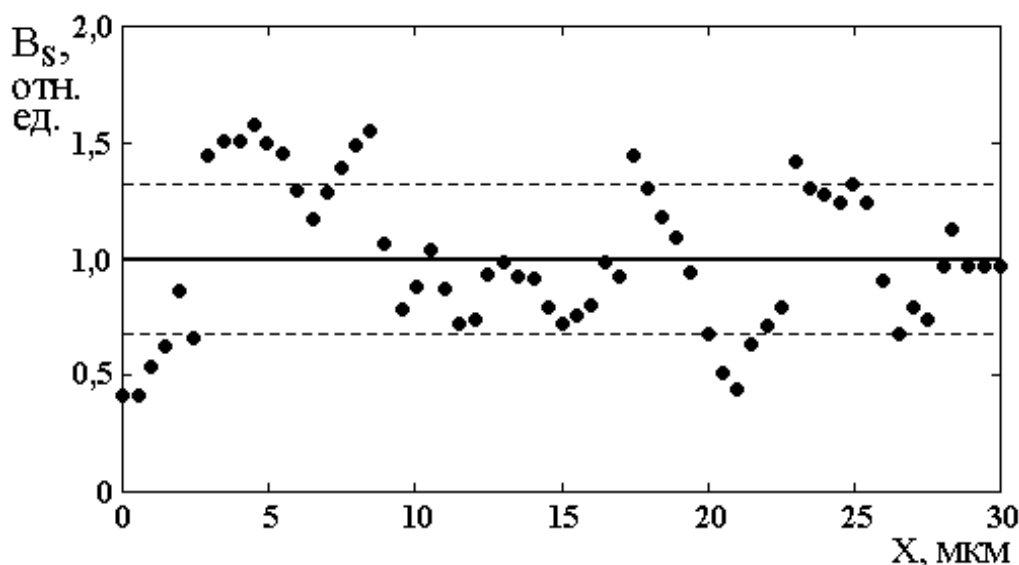


Рис.3. Нормированная относительная сумма профилей кремния, кислорода и углерода. Точки – значения B_S с шагом по координате в 0,5 мкм.

Из рисунка можно видеть, что нормированная относительная сумма профилей кремния, кислорода и углерода, как и ожидалось, сохраняется постоянной (от координаты не зависит), однако отклонения от этой величины в ту и другую сторону составляют около 30%.

Можно полагать, что столь большие отклонения обусловлены неполным превращением энергии зондирующего электронного луча в энергию рентгеновского излучения. С другой стороны, следует учитывать, что излучение происходит не точно с поверхности образца, а с той глубины, на которую электронный луч может проникнуть. Поскольку кремний – более тяжелый элемент, чем углерод, то для кремния эта глубина соответственно меньше. Контрольная проверка на образцах из чистого углерода и чистого кремния (кварца) с учетом величины ускоряющего напряжения анализатора показывает, что луч проникает в углерод примерно на 1 мкм, тогда как в кварц – всего на 0,5 мкм. После этого луч затухает, передавая остаток своей энергии кристаллической решетке, где она переходит в тепло. То есть количество энергии луча, преобразуемого в рентгеновское излучение, для углерода может быть несколько больше, чем для кремния (так как там активный путь луча больше), что и может дать некоторое увеличение амплитуды профиля для углерода.

Замечание. В рамках настоящей работы авторы не ставят себе задачу подробного выяснения вопроса о количественном превращении энергии электронного луча в энергию рентгеновского излучения, а ограничиваются сделанным выше предположением о полном превращении. В пользу такого предположения говорит наблюдаемое в среднем (с точностью до 30%) отсутствие зависимости суммы профилей от координаты (рис.3). Более точный учет механизма превращения с соответствующей коррекцией амплитуды профилей требует отдельного рассмотрения.

4. Гармонический анализ профиля для углерода

Из общего вида карт (типичная из которых показана на рис.1) следует, что различные элементы на плоскости образца распределены не равномерно, а

образуют более или менее выраженные области, проявляющиеся как темные и светлые пятна, размер которых колеблется от долей микрона до нескольких микрон и более. Однако вследствие плавных переливов от черного цвета к белому через посредство различных оттенков серого, не ясно, какой размер по координате скопления того или другого элемента является преобладающим. Полученные выше профили (рис.2) позволяют количественно оценить вклад данного элемента в общую их сумму, однако характер профилей весьма сложен и имеет множество максимумов и минимумов.

Проводя аналогию с классической радиотехникой, можно видеть, что типичная зависимость амплитуды профиля от координаты имеет вид, напоминающий зависимость от времени электрического сигнала, сопровождаемого сильными помехами [46-48]. Типичным приемом выделения характеристик полезного сигнала из шума является гармонический анализ, предполагающий представление огибающей сигнала в виде суммы синусоидальных колебаний дискретных частот. При таком представлении амплитуда полезного сигнала на заданной частоте получается выделенной по сравнению с амплитудой сигналов помех на других частотах.

Можно полагать, что подобный анализ полученных выше профилей также даст возможность определить наиболее выраженные пространственные частоты, которые и дадут характерный размер областей скопления того и другого элемента.

Рассмотрим общую схему проведения гармонического анализа на примере профиля углерода (рис.2в), для чего обратимся к рис.4.

На рис.4а показан исходный профиль для углерода, совпадающий с приведенным на рис.2в. С целью дискретизации весь интервал по координате был разбит на равные отрезки длиной в 0,5 мкм. Всего на интервале в 30 мкм получилось 60 отрезков. Из границ соприкосновения этих отрезков проводились вертикальные прямые линии вплоть до пересечения с кривой профиля, где устанавливалась точка. Всего на кривой профиля получилась 61 точка (с учетом по точке на каждом конце профиля), каждая из которых

соответствовала ординате профиля при заданной координате. Расположение точек на кривой профиля показано на рис.4б. Далее определялось значение ординаты профиля для каждой координаты (рис.4в), которое являлось исходным для гармонического анализа. Полученные значения ординат профилей представлены в таблице №1.

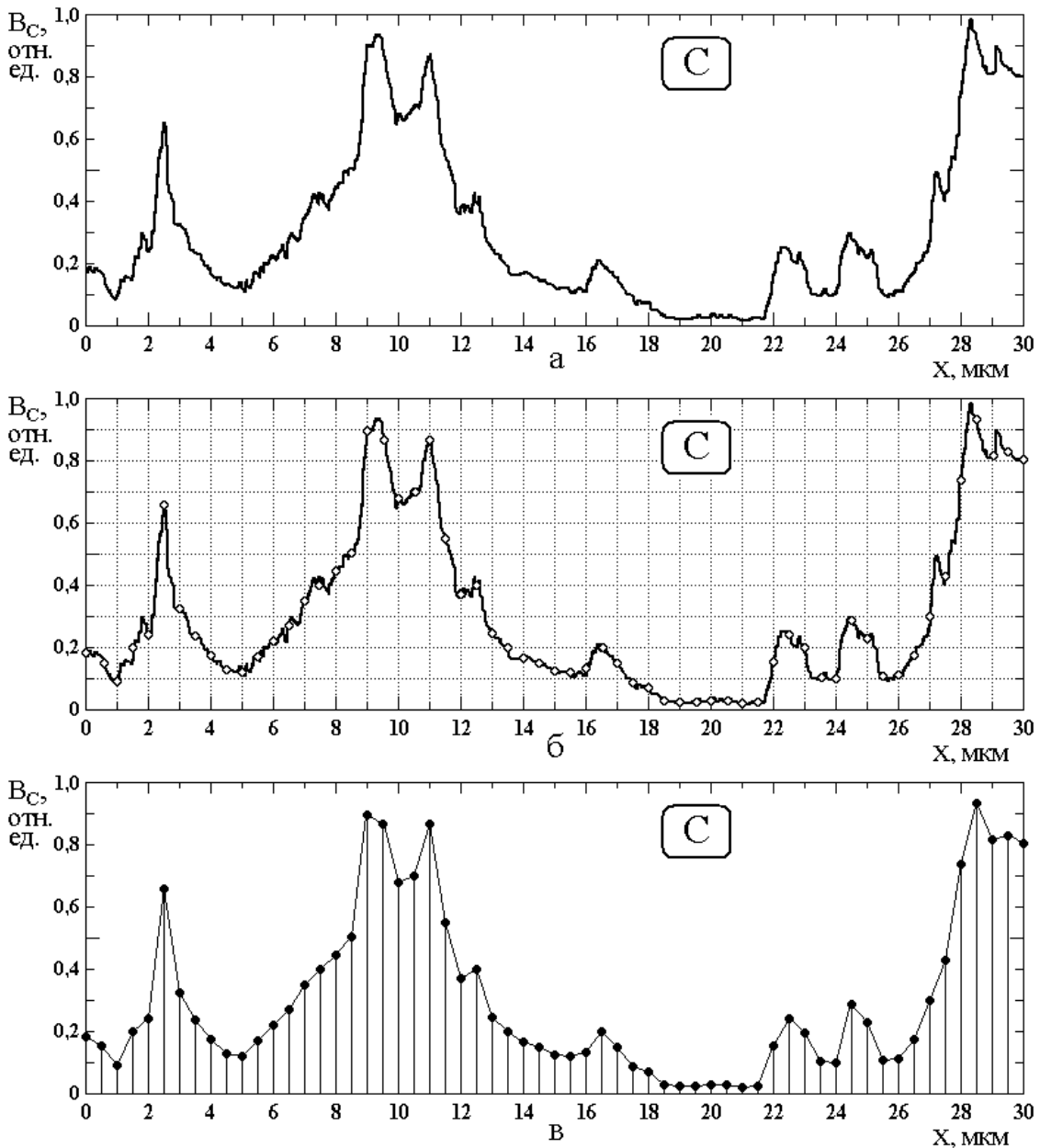


Рис.4. Схема дискретизации профиля (углерод).

а – исходный профиль; б – расположение точек для дискретизации, шаг – 0,5 мкм; в – дискретизированный профиль.

Таблица №1. Ординаты профиля для углерода, соответствующие заданным значениям координат.

X (мкм)	B_c (отн.ед.)	--	X (мкм)	B_c (отн.ед.)	--	X (мкм)	B_c (отн.ед.)
0,0	0,20						
0,5	0,15		10,5	0,85		20,5	0,05
1,0	0,14		11,0	0,65		21,0	0,62
1,5	0,25		11,5	0,39		21,5	0,22
2,0	0,59		12,0	0,30		22,0	0,23
2,5	0,35		12,5	0,24		22,5	0,10
3,0	0,30		13,0	0,18		23,0	0,08
3,5	0,17		13,5	0,16		23,5	0,10
4,0	0,15		14,0	0,11		24,0	0,26
4,5	0,13		14,5	0,10		24,5	0,22
5,0	0,20		15,0	0,10		25,0	0,10
5,5	0,26		15,5	0,20		25,5	0,14
6,0	0,29		16,0	0,16		26,0	0,19
6,5	0,40		16,5	0,07		26,5	0,31
7,0	0,41		17,0	0,06		27,0	0,48
7,5	0,45		17,5	0,05		27,5	0,55
8,0	0,55		18,0	0,05		28,0	0,80
8,5	0,90		18,5	0,04		28,5	0,99
9,0	0,91		19,0	0,05		29,0	0,83
9,5	0,67		19,5	0,05		29,5	0,84
10,0	0,70		20,0	0,05		30,0	0,84

Соединяя точки отрезками прямых, как показано на рис.4в, получаем дискретизированный профиль, который можно анализировать обычными приемами гармонического анализа.

Из сравнения рис.4в с рис.4а можно видеть, что точки, равномерно расставленные с принятым шагом, отражают конфигурацию профиля с довольно высокой точностью. Некоторые отдельные выбросы, приходящиеся между точками, не вносят значительного вклада в профиль, так как точность его измерения как раз соответствует 0,5 мкм. То есть расстановка точек с меньшим шагом уже является излишней.

Примем теперь исследуемый профиль за один период функции, продолжающейся по оси координат в обе стороны до бесконечности. Такое предположение позволяет выполнить разложение кривой профиля в гармонический ряд Фурье [49, 50]:

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{\pi n x}{L} + b_n \sin \frac{\pi n x}{L} \right), \quad (3)$$

формулы для коэффициентов которого имеют вид:

$$a_0 = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) dx; \quad (4)$$

$$a_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \cos \frac{\pi n x}{L} dx; \quad (5)$$

$$b_n = \frac{1}{L} \int_{-L}^L f(x) \sin \frac{\pi n x}{L} dx, \quad (6)$$

где L – полупериод.

Вычисление коэффициентов a_0 , a_n и b_n позволяет определить спектральный состав исследуемого профиля.

Полная амплитуда спектральной составляющей на частоте

$$F_n = \frac{\pi}{L} n \quad (7)$$

определяется по формуле:

$$B_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}. \quad (8)$$

Замечание. Коэффициент a_0 определяет постоянную составляющую, соответствующую сдвигу всего профиля как целого по вертикальной оси вверх или вниз. При этом форма его не меняется, то есть пространственная конфигурация областей распределения того и другого элемента остается неизменной. Учет этого коэффициента может характеризовать лишь однородное распределение какого-то элемента по всей исследуемой области. В рамках настоящего рассмотрения наибольший интерес представляет распределение именно неоднородное, для чего достаточно учесть только коэффициенты a_n и b_n . Учет и подробное рассмотрение роли и характера пространственного распределения коэффициента a_0 , в том числе на значительной площади образца, авторы оставляют в качестве задачи для отдельного исследования.

В настоящей работе вычисление интегралов (4)-(6) выполнялось численно методом прямоугольников (как интегральную сумму) [49, 51, 52], в соответствии с приближенной формулой:

$$\int_a^b y(x)dx \rightarrow \frac{b-a}{m} \sum_{i=0}^{m-1} y(x_i). \quad (9)$$

Полученный спектр профиля для углерода показан на рис.5.

По горизонтальной оси отложен номер гармоники N_g , по вертикальной – ее амплитуда B_g , полученная по формуле (8) (где индекс «g» соответствует номеру гармоники n в этой формуле).

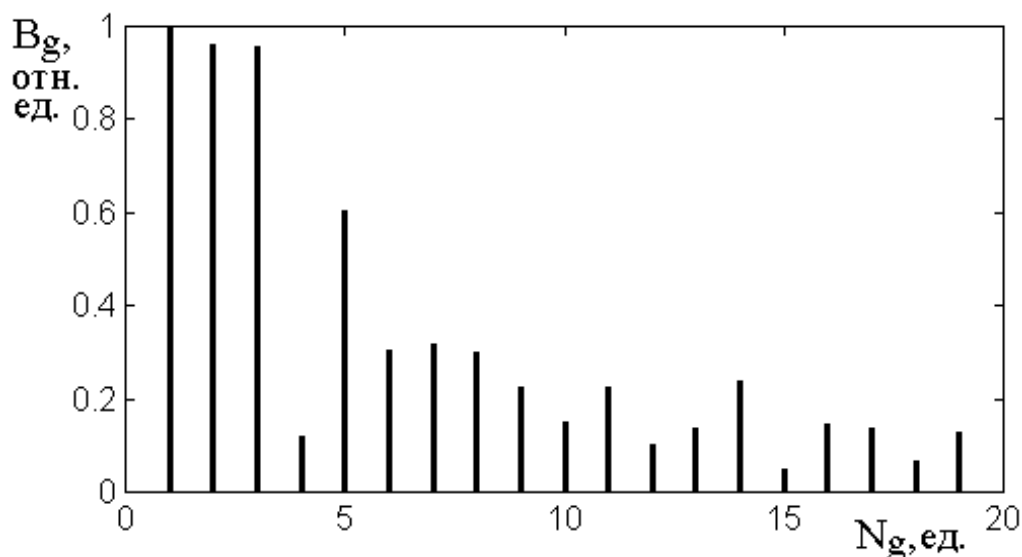


Рис.5. Спектр профиля для углерода, показанного на рис.4. Амплитуды нормированы на величину первой гармоники.

Обсуждение этого рисунка и сравнение с аналогичными спектрами для кремния и кислорода будет проведено далее.

5. Анализ профилей для кремния и кислорода

Используемый в настоящей работе метод рентгеноспектрального анализа позволяет получить профиль распределения каждого из составляющих шунгит элементов – углерода, кремния и кислорода. В разделе 3 показано, что эти профили по координате дополняют друг друга, образуя величину, с точностью до 30% являющуюся постоянной. То есть можно полагать, что характерные размеры областей скопления кремния и кислорода в сумме (то есть кварца) являются тоже дополнительными к размерам областей для углерода.

Для нахождения характерного размера областей кварца выполним теперь гармонический анализ профилей для кремния и углерода, снятых при том же проходе по общей элементной карте, как это показано на рис.1 и рис.2.

Дискретизация профилей для кремния и кислорода иллюстрируется рис.6.

Из рисунка видно, что профили по своей структуре довольно близки, как это и следовало ожидать, так как оба элемента Si и O входят в шунгит в виде единого образования – кварца SiO_2 .

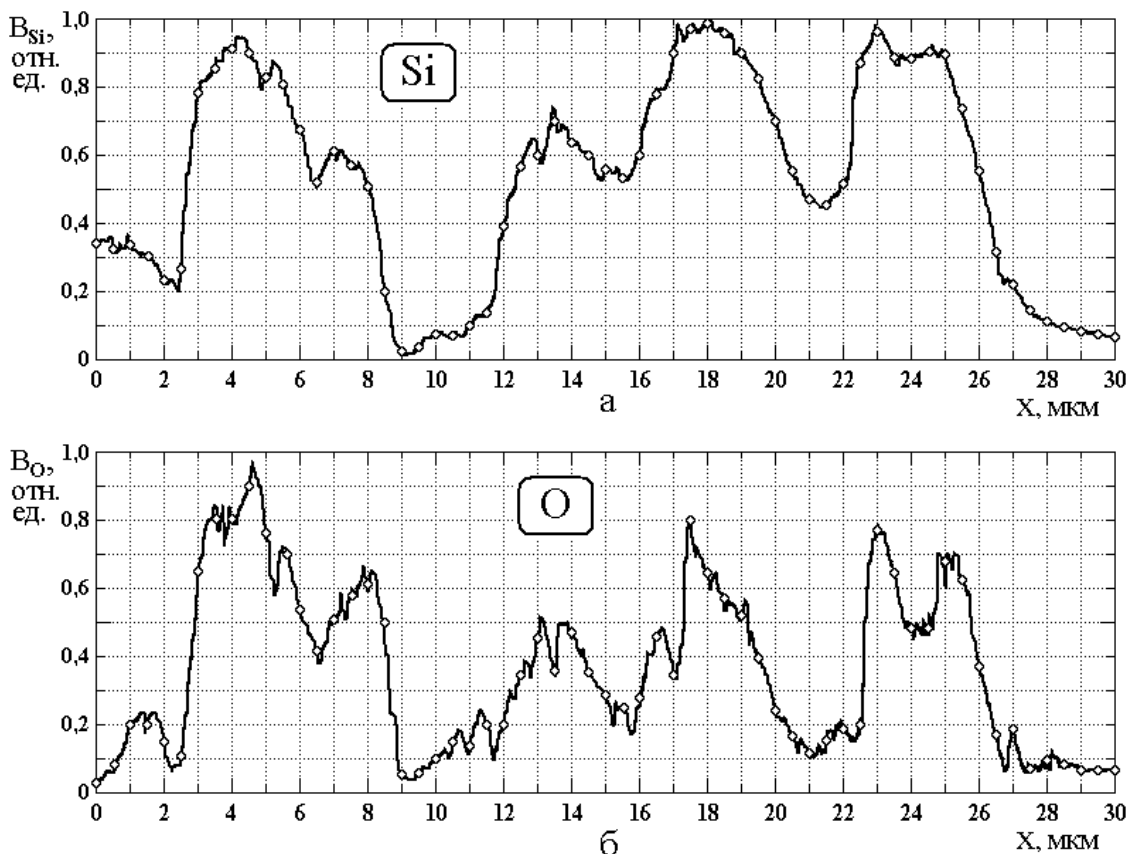


Рис.6. Дискретизированные профили для кремния (а) и кислорода (б).

Представим значения ординат для кремния и кислорода в виде таблиц, подобных приведенной для углерода:

Таблица №2. Ординаты профиля для кремния, соответствующие заданным значениям координат.

X (мкм)	B_{Si} (отн.ед.)	--	X (мкм)	B_{Si} (отн.ед.)	--	X (мкм)	B_{Si} (отн.ед.)
0,0	0,35						
0,5	0,33		10,5	0,07		20,5	0,56
1,0	0,34		11,0	0,10		21,0	0,46
1,5	0,31		11,5	0,14		21,5	0,45
2,0	0,23		12,0	0,39		22,0	0,51
2,5	0,27		12,5	0,57		22,5	0,87
3,0	0,79		13,0	0,60		23,0	0,97
3,5	0,86		13,5	0,70		23,5	0,89

4,0	0,91		14,0	0,64		24,0	0,89
4,5	0,90		14,5	0,60		24,5	0,91
5,0	0,84		15,0	0,56		25,0	0,90
5,5	0,81		15,5	0,53		25,5	0,74
6,0	0,68		16,0	0,60		26,0	0,55
6,5	0,52		16,5	0,79		26,5	0,31
7,0	0,61		17,0	0,90		27,0	0,21
7,5	0,57		17,5	0,97		27,5	0,15
8,0	0,51		18,0	0,99		28,0	0,11
8,5	0,20		18,5	0,96		28,5	0,10
9,0	0,02		19,0	0,90		29,0	0,09
9,5	0,04		19,5	0,82		29,5	0,08
10,0	0,08		20,0	0,70		30,0	0,07

Таблица №3. Ординаты профиля для кислорода, соответствующие заданным значениям координат.

X (мкм)	В _о (отн.ед.)	--	X (мкм)	В _о (отн.ед.)	--	X (мкм)	В _о (отн.ед.)
0,0	0,30						
0,5	0,80		10,5	0,16		20,5	0,16
1,0	0,20		11,0	0,14		21,0	0,11
1,5	0,20		11,5	0,20		21,5	0,16
2,0	0,15		12,0	0,20		22,0	0,19
2,5	0,11		12,5	0,36		22,5	0,20
3,0	0,66		13,0	0,46		23,0	0,78
3,5	0,80		13,5	0,36		23,5	0,65
4,0	0,80		14,0	0,46		24,0	0,49
4,5	0,90		14,5	0,36		24,5	0,49
5,0	0,76		15,0	0,29		25,0	0,69
5,5	0,70		15,5	0,26		25,5	0,63

6,0	0,56		16,0	0,29		26,0	0,37
6,5	0,43		16,5	0,46		26,5	0,18
7,0	0,51		17,0	0,35		27,0	0,19
7,5	0,58		17,5	0,80		27,5	0,08
8,0	0,61		18,0	0,65		28,0	0,10
8,5	0,50		18,5	0,57		28,5	0,09
9,0	0,05		19,0	0,51		29,0	0,07
9,5	0,06		19,5	0,39		29,5	0,07
10,0	0,10		20,0	0,24		30,0	0,07

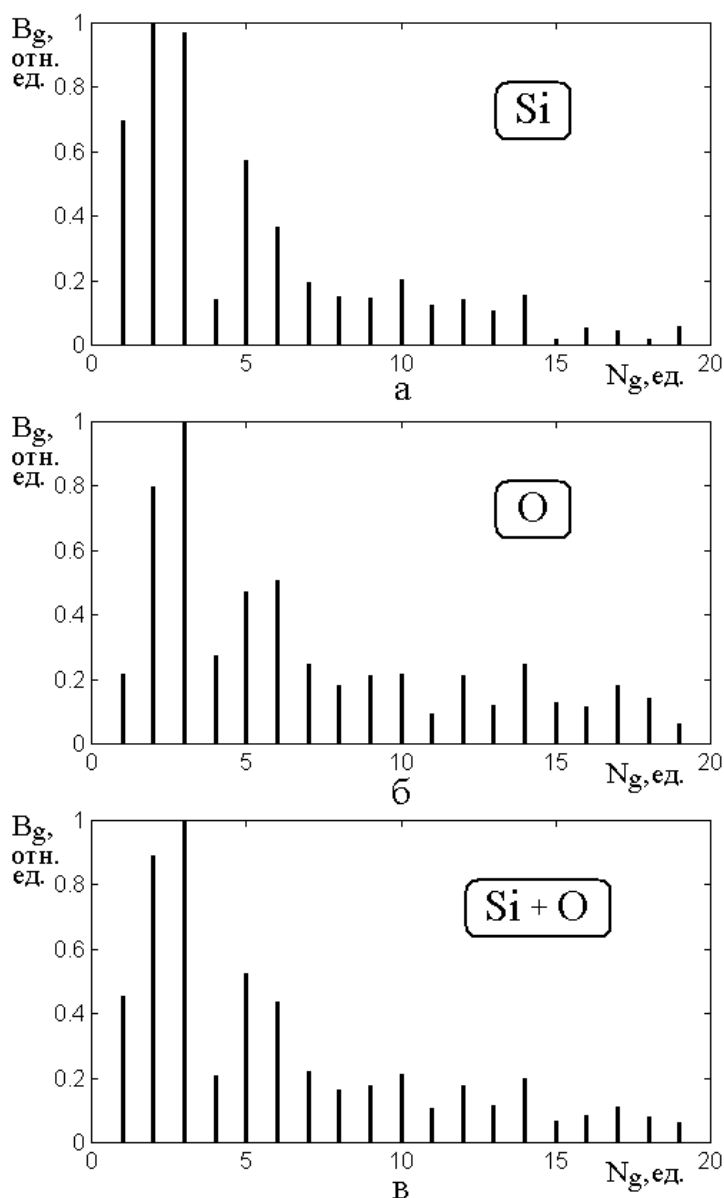


Рис.7. Спектры для кремния (а), кислорода (б) и суммарный для кремния и кислорода (в).

На рис.7 показаны полученные на основе этих таблиц спектры для кремния и кислорода, полученные аналогично таковым для углерода (раздел 4). Рис.7а и рис.7б соответствуют спектрам кремния и кислорода по отдельности, а на рис.7в представлена сумма ординат этих двух спектров, нормированная на единицу.

Из рисунка можно видеть, что спектры кремния и кислорода мало отличаются друг от друга, поэтому можно полагать, что наиболее объективным, отражающим пространственное распределение этих элементов, является суммарный спектр, показанный на рис.7в, анализ которого и будет проводиться далее.

Замечание. В пользу такого выбора говорит тот факт, что карты (подобные показанной на рис.1) снятые по отдельности для кремния и кислорода, по виду и контрасту друг от друга совершенно не отличаются, а видимое различие наблюдается лишь на профилях (рис.6), причем это различие, в основном, состоит в добавлении мелких деталей, размер которых близок или меньше предела пространственного разрешения метода. Можно полагать, что при суммировании профилей такие детали сглаживаются, так что спектр, представленный на рис.7в отражает пространственную структуру кварца (как дополнения к углероду) с достаточной точностью.

6. Сравнение спектров для углерода и кварца

Теперь, когда спектры для углерода и кварца получены, рассмотрим следующие из их конфигурации характерные размеры областей того и другого элементов.

В силу пространственного характера спектра, можно полагать, что каждая его гармоника соответствует размеру области, занимаемой данным элементом. Будем считать, что размер такой области равен половине периода данной гармоники. Так, для первой гармоники, соответствующей укладыванию на полной длине профиля одного периода синуса (или косинуса), каждая половина синусоиды (положительная и отрицательная) дает одну область, так что на длине полного периода укладываются две области равного размера. То есть для

первой гармонике при длине профиля 30 мкм размер области оставляет 15 мкм. Для второй гармонике, где на длине профиля укладываются два периода синусоиды, этот размер будет равен 7,5 мкм и так далее.

Для удобства сравнения спектров для углерода и кварца приведем их на едином рис.8.

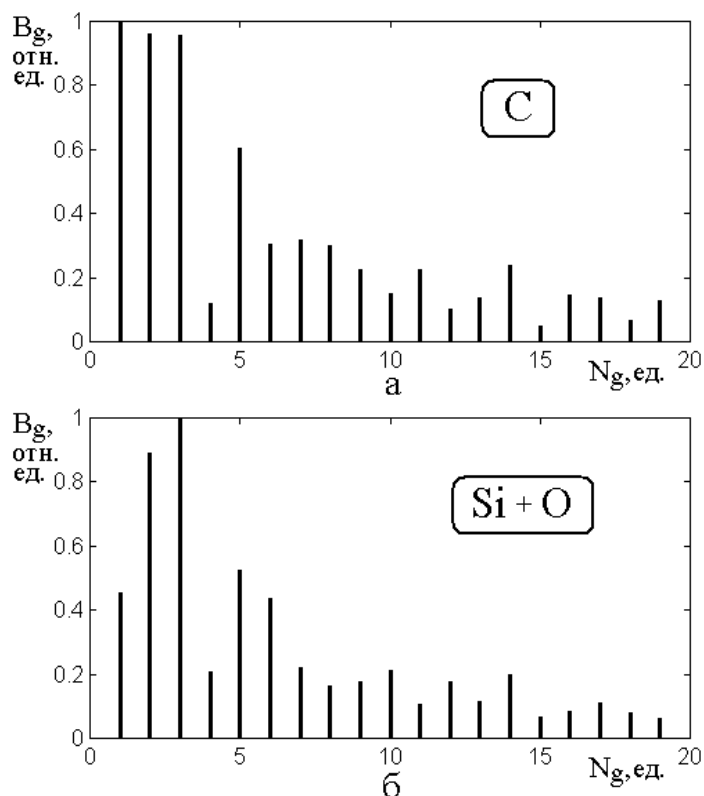


Рис.8. Сравнение спектра для углерода (а) с суммарным спектром для кремния и кислорода (кварца) (б). Здесь рис.8а соответствует рис.5, а рис.8б – рис.7в.

Из рис.8а можно видеть, что для углерода наиболее сильными являются гармоники 1, 2, 3, которые при полной длине интервала профиля равной 30 мкм соответствуют характерным размерам (полупериодам) 15, 7,5 и 5,0 мкм. Далее высокую амплитуду имеет гармоника 5, соответствующая размеру в 3 мкм. Несколько меньшие амплитуды имеют гармоники 6, 7, 8, соответствующие размерам 2,5, 2,1 и 1,8 мкм. Из последующих выделяется гармоника 14, соответствующая размеру 1,0 мкм. Вычисляя арифметическое среднее между имеющими близкие амплитуды гармониками 15, 7,5 и 5,0 мкм, получаем 9,2 мкм, а между гармониками 6, 7, 8 получаем – 2,1 мкм.

Итак получаем, что преобладающими характерными размерами углеродных областей являются 9,2 мкм, 3 мкм, 2,1 мкм и 1,0 мкм. При этом, исходя из количества гармоник, имеющих близкие амплитуды, можно заключить, что наиболее распространенными являются два размера: 9,2 мкм и 2,1 мкм.

Из рис.8б можно видеть, что для кварца наиболее сильными являются гармоники 1, 2, 3, которые при полной длине интервала профиля равной 30 мкм соответствуют характерным размерам (полупериодам) 15, 7,5 и 5,0 мкм. Далее высокую амплитуду имеют гармоники 5 и 6, соответствующие размерам в 3,0 и 2,5 мкм. амплитуды всех остальных гармоник не превышают 0,2 отн. ед, что от двух до пяти раз меньше отмеченных, так что их вклад можно считать незначительным. Вычисляя арифметическое среднее между имеющими близкие амплитуды гармониками 15, 7,5 и 5,0 мкм, получаем 9,2 мкм, а между гармониками 5 и 6 получаем – 2,7 мкм.

Итак получаем, что преобладающими характерными размерами кварцевых областей являются 9,2 мкм и 2,7 мкм. Первый из этих размеров совпадает с таковым для углерода. Однако из сравнения амплитуды спектров первых трех гармоник на рис.8а и 8б видно, что на первом из них максимальной является амплитуда первой гармоники, а на втором – третьей. При этом в первом случае амплитуды всех трех гармоник почти одинаковы, тогда как во втором, амплитуда первой два раза меньше амплитуды третьей, а амплитуда второй составляет около 0,9 от амплитуды третьей. То есть, вычисление среднего арифметического, в результате которого в обоих случаях был получен один и тот же размер 9,2 мкм, не является достаточно оптимальным. Поэтому имеет смысл обратиться к более тонкому учету амплитуд отдельных гармоник, что и будет сделано далее.

7. Получение относительного содержания элементов на основе спектра

Из процедуры получения спектра с помощью формул (4)-(9) следует, что амплитуда линии спектра отражает вклад данной пространственной гармоники в общую конфигурацию профиля. То есть амплитуда линии спектра

пропорциональна относительному вкладу в полный профиль элемента от области, размер которой равен половине периода данной гармоники. Таким образом, можно полагать, что сравнение амплитуд линий друг с другом отражает удельный вклад областей данного размера в общую структуру исследуемого профиля.

Рассмотрим количественное соотношение между размером области и ее вкладом в полную структуру профиля, для чего обратимся к таблице №4.

Таблица №4. Соотношение между размером области и ее вкладом в полную структуру профиля.

N _n (ед.)	D (мкм)	-	C		--	--	Si + O	
			B _S (отн.ед.)	B _P (%)			B _S (отн.ед.)	B _P (%)
1	15,00		1,00	16,3			0,46	8,6
2	7,50		0,96	15,6			0,89	16,7
3	5,00		0,95	15,4			1,00	18,0
4	3,75		0,12	1,9			0,21	3,9
5	3,00		0,60	9,8			0,52	9,8
6	2,50		0,30	4,9			0,44	8,3
7	2,14		0,32	5,2			0,22	4,1
8	1,87		0,30	4,9			0,17	3,2
9	1,67		0,22	3,6			0,18	3,4
10	1,50		0,15	2,4			0,21	3,9
11	1,36		0,22	3,6			0,11	2,1
12	1,25		0,10	1,6			0,18	3,4
13	1,15		0,14	2,3			0,12	2,3
14	1,07		0,24	3,9			0,20	3,8
15	1,00		0,03	0,8			0,07	1,3
16	0,94		0,14	2,3			0,09	1,7
17	0,88		0,14	2,3			0,11	2,1
18	0,88		0,07	1,1			0,08	1,5
19	0,79		0,13	2,1			0,06	1,1

Первые два столбца таблицы соответствуют номеру гармоники N_n и размеру D соответствующей этой гармонике области (то есть половине пространственного периода).

Дальнейшие столбцы таблицы объединены в две группы по два столбца – одна для углерода и другая для кварца.

В первом (левом) столбце для углерода C приведены амплитуды соответствующих гармоник V_S , то есть ординаты линий спектра, приведенного на рис.8а, а во втором (правом) столбце их процентное отношение V_P от общей суммы всех ординат V_S .

Аналогично в первом (левом) столбце для кварца $Si + O$ приведены амплитуды соответствующих гармоник V_S , то есть ординаты линий спектра, приведенного на рис.8б, а во втором (правом) столбце их процентное отношение V_P от общей суммы всех ординат V_S .

Из столбцов для процентного содержания V_P можно видеть, что наибольший вклад в структуру распределения как углерода, так и кварца вносят области, соответствующие гармоникам 1, 2, 3, то есть имеющие размеры 15,0 мкм, 7,5 мкм и 5,0 мкм. На следующем месте идут области 5, 6, 7, 8, имеющие размеры 3,00 мкм, 2,50 мкм, 2,14 мкм, 1,87 мкм. Этот вывод примерно соответствует полученному в разделе 6 на анализе простого визуального рассмотрения спектров.

Теперь положим, что распределение областей носит вероятностный характер [53], то есть вероятность появления данной области пропорциональна произведению ее размера D на ее процентное содержание V_P . Это означает, например, что области углерода размером 15,0 мкм встречаются с вероятностью 0,163 отн.ед, области размером 7,5 мкм – с вероятностью 0,156 отн.ед, области с размером 5,0 мкм – с вероятностью 0,154 отн.ед. Подобные же соотношения имеют место для кварца, а также для углерода и кварца в рамках второй группы выделенных линий спектра.

Замечание. Заметим, что такая трактовка не позволяет определить единственный «характерный размер» областей того или иного элемента,

принятый ранее (раздел 6), а вместо него предоставляет относительную вероятность появления каждого из размеров. Можно полагать, что вследствие наблюдаемой хаотичности структуры шунгита в целом, такая трактовка является более объективной, то есть отражает реальную структуру шунгита в лучшей степени.

Итак, найдем вероятностные суммы для первых трех гармоник:

для углерода:

$$G_C^{(1)} = 15,0 \cdot 0,163 + 7,50 \cdot 0,156 + 5,0 \cdot 0,154 = 4,385;$$

для кварца:

$$G_{Si+O}^{(1)} = 15,0 \cdot 0,086 + 7,50 \cdot 0,167 + 5,0 \cdot 0,180 = 3,442.$$

Теперь найдем такие же суммы для следующих 5-8 гармоник:

для углерода:

$$G_C^{(2)} = 3,00 \cdot 0,098 + 2,50 \cdot 0,049 + 2,14 \cdot 0,052 + 1,87 \cdot 0,049 = 0,6194;$$

для кварца:

$$G_{Si+O}^{(2)} = 3,00 \cdot 0,098 + 2,50 \cdot 0,083 + 2,14 \cdot 0,041 + 1,87 \cdot 0,032 = 0,6491.$$

Можно видеть, что суммы первой группы превышают суммы второй в 5-7 раз, то есть в первом приближении можно считать, что структура шунгита, в основном, состоит из областей первой группы.

Найдем относительную величину вклада областей первой группы для углерода и кварца в отдельности. Полная сумма равна $4,385 + 3,442 = 7,827$.

Относительный размер области углерода равен: $4,385/7,827 = 0,560$.

Относительный размер области кварца равен: $3,4425/7,827 = 0,430$.

Относительные размеры областей углерода и кварца получены для профилей, то есть в результате измерения по одной координате. В силу видимого аморфного распределения темных и светлых участков на полной элементной карте (рис.1) можно полагать, что по другой координате эти размеры будут теми же самыми.

В качестве регулярного геометрического приближения типа периодической решетки можно рассматривать структуру областей углерода и кварца, подобную принятой для модели «песок с жидкостью» [21], однако с обратными значениями проводимости «песка» и «жидкости», то есть здесь проводимости углерода и кварца как бы меняются местами. Схема такой структуры представлена на рис.9.

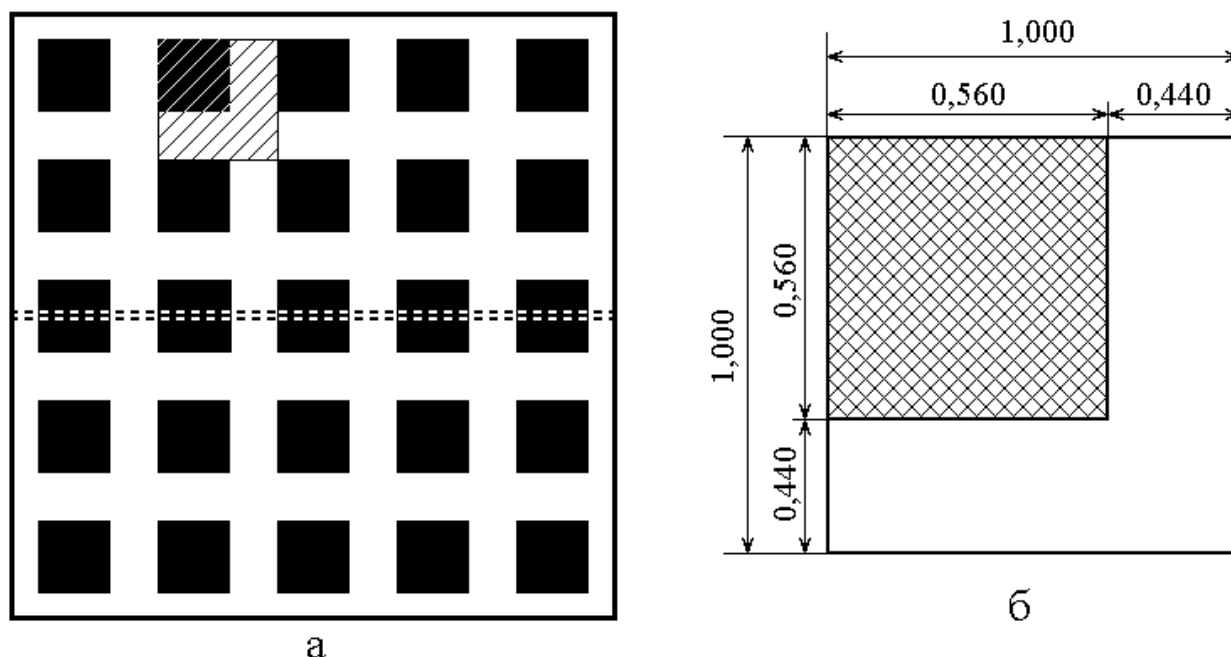


Рис.9. Схема структуры для обратной модели «песок с жидкостью».

а – схема структуры на большой площади; черные поля – углерод, белые – кварц; парной горизонтальной пунктирной линией показана траектория снятия профиля; в верхнем ряду в качестве примера выделена одна элементарная ячейка; б – схема одной элементарной ячейки с относительными размерами.

На рис.9а показан общий вид структуры на некоторой протяженной площади. Структура образована квадратными ячейками углерода (черные), расставленными на равных расстояниях друг от друга. Промежутки между ячейками углерода заполнены кварцем (белые). Вся структура образована примыкающими друг к другу одинаковыми элементарными ячейками, одна из которых показана в верхнем ряду ячеек углерода. Горизонтальными пунктирными линиями показана траектория снятия профиля. Видно, что профиль образуется за счет чередования областей того и другого цвета, то есть углерода и кварца. Схема одной элементарной ячейки с относительными

размерами ее составляющих показана на рис.9б. Видно, что углерод занимает квадрат со сторонами $0,560 \times 0,560$ отн.ед., а все остальное место в квадрате $1,000 \times 1,000$ отн.ед. занимает кварц.

Оценим концентрацию углерода, следующую из размеров элементарной ячейки. Площадь квадратной области углерода в одной элементарной ячейке равна $0,560 \cdot 0,560 = 0,314$ кв.отн.ед. Эта площадь равна относительной концентрации углерода на поверхности образца. Чтобы получить объемную концентрацию, надо поверхностную возвести в степень $3/2$ [21, 43-45]. Таким образом, получаем объемную концентрацию в виде: $0,314^{3/2} = 0,176$, что в процентном выражении составляет 17,6 %.

Можно видеть, что эта величина очень хорошо согласуется с объемной концентрацией 17%, полученной методом кулонометрического титрования (раздел 2).

Таким образом, можно сделать вывод, что гармонический анализ профилей распределения отдельных элементов, полученных из элементных карт, снятых методом рентгеноспектрального анализа, позволяет получить значение объемной концентрации углерода с весьма высокой точностью (порядка 3%).

8. Замечание о статистическом характере распределения элементов

Полученное здесь хорошее совпадение значения концентрации углерода со значением, измеренным независимым методом, базируется на измерении профилей длиной 30 мкм. Однако из модели, представленной на рис.9а можно видеть, что профиль с правильным образом чередующимися областями черного и белого цвета, имеет место только при выборе его траектории точно вдоль горизонтального ряда черных областей на уровне в пределах ее высоты. На траектории, расположенной между двумя горизонтальными рядами черных квадратов, черные области вообще будут отсутствовать. То есть модель предполагает не только специфическое распределение областей того и другого элементов, но и специфически определенную траекторию снятия профиля. В этом отношении модель является существенным образом ограниченной.

Однако, в реальном материале чередование областей углерода и кварца имеет место на регулярным, а в значительной степени случайным образом. То есть в рассматриваемую модель должна быть внесена поправка, более адекватно отражающая реальную структуру.

Кроме того, следует отметить, что установленный здесь размер области в 15,0 мкм, хотя и проявляется с вероятностью всего 0,163, то есть достаточно редок, однако он все же имеет тот же порядок, что и полная длина профиля 30 мкм. Однако можно полагать, что более или менее объективная оценка предполагает, что длина профиля должна превышать размер области хотя бы в несколько раз, а лучше на порядок. Таким образом, исходя из приведенных замечаний, можно предложить две технические рекомендации для более точных измерений:

1) следует снимать не один профиль, а несколько на различных участках образца, при различных ориентациях траектории профиля;

2) следует выбирать протяженность траектории профиля не менее чем в несколько раз превышающей характерный размер области скопления одного элемента.

Итак, в результате проделанной работы можно сделать некоторые выводы относительно структуры углеродных образований, составляющих структуру шунгита. Обращаясь к традиционной классификации, приведенной в разделе 1 в соответствии с [21], следует сразу отметить, что «отдельные вкрапления углерода, образованные изолированными графеновыми пачками» (пункт «а» классификации), используемым в настоящей работе методом рентгеноспектрального анализа не регистрируются ввиду их крайне малого размера, на два-три порядка меньшего диаметра электронного луча. Однако общий фон, создаваемый хаотически распределенными такими вкраплениями, зарегистрировать вполне можно, так как, по-видимому, именно они отвечают за многочисленные градации серого цвета, наблюдаемые на элементных картах (рис.1). На профилях такие вкрапления могут дать постоянную составляющую спектра гармонического анализа, определяемую по формуле (4). В настоящей

работе главной задачей было выявление крупных скоплений того или другого элемента, поэтому постоянная составляющая не исследовалась. Изучение постоянной составляющей авторы оставляют в качестве задачи для отдельного исследования.

Более крупные скопления углерода – «глобулы, образованные слившимися воедино большими группами графеновых пачек» (пункт «б» классификации) уже в какой-то степени могут быть зарегистрированы по отдельности, в том числе по анализу гармоник спектра с высокими номерами (более 10). Однако ширина луча в 0,5 мкм, то есть 500 нм, ставит возможность различения углеродных образования размером 100 нм (максимальный размер глобул, согласно [21]) под большой вопрос. То есть и эта задача требует отдельного разрешения.

Еще более крупные скопления углерода, образованные «слипшимися глобулами и лентами» (пункт «в» в классификации), по-видимому, и являются именно теми образованиями, которые уверенно регистрируются используемым здесь методом рентгеноспектрального анализа. То есть можно сделать вывод, что предложенная модель «обратный песок с жидкостью» (рис.9) отражает структуру шунгита именно на уровне «слипшихся глобул и лент». С другой стороны, на профилях наблюдается четкое выделение областей именно крупного размера: 15 мкм с вероятностью 16%, 7,5 мкм с вероятностью 16%, 5 мкм с вероятностью 15% (раздел 7). Таким образом, области размером от 5,0 до 15,0 мкм составляют около 47%, то есть почти половину всего объема углерода. Такое обстоятельство говорит о преобладании в структуре шунгита именно крупных областей, образованных «слипшимися глобулами и лентами».

Заметим, что полученное в настоящей работе хорошее совпадение полученного объемного содержания углерода с содержанием, измеренным независимым методом, говорит в пользу решающей роли именно крупных образований в структуре шунгита, так как совпадение получено на основе модели именно крупных областей. Тем не менее, можно полагать, что вопрос о преобладающей роли таких образований должен быть рассмотрен на широком

диапазоне объемных концентраций углерода, что авторы также оставляют в качестве задачи для отдельного исследования.

Заключение

Рассмотрена возможность исследования структурных свойств графеносодержащего шунгита на основе анализа элементных карт, полученных методом рентгеноспектрального анализа. Отмечен характер структуры шунгита, представляющего совокупность хаотически распределенных областей проводящего углерода, разделенных прослойками непроводящего кварца. Приведен пример элементной карты в цветовом контрасте для образца с объемным содержанием углерода около 17%. Показано, что карта в черно-белом изображении представляет собой совокупность черных (углерод) и белых (кварц) областей, промежутки между которыми заполнены плавно меняющимся серым цветом. При этом более или менее точное определение границ черных и белых областей весьма затруднительно из-за их крайней размытости. Отмечено, что такая карта позволяет судить о структуре образца лишь качественным образом, тогда как получение количественных данных не представляется возможным.

Для получения количественных данных о структуре распределения того и другого элемента предложено использовать профиль почернения карты, снятый по одной прямой линии. На прямолинейной траектории длиной 30 мкм получены профили распределения кремния, кислорода и углерода по отдельности. Показано, что профили для кремния и кислорода по структуре между собой довольно схожи с отличиями по амплитуде менее 20%, тогда как профиль углерода отличается от первых двух значительным образом. Сходство профилей для кремния и кислорода объяснено тем обстоятельством, что эти два элемента входят в структуру шунгита только в виде единого химического соединения – двуокиси кремния или кварца, тождественного речному песку.

Рассмотрено взаимное дополнение амплитуд профилей. Отмечено, что профиль для углерода по амплитуде является обратным по отношению к профилям кремния и кислорода. Показано, что сумма амплитуд профилей

углерода и суммарного профиля кремния и кислорода от координаты не зависит, однако отклонения от постоянной величины достигают 30%. Для объяснения столь большого отклонения предложена гипотеза, учитывающая неоднородность глубины проникновения зондирующего электронного луча в толщу образца шунгита, откуда происходит регистрируемое рентгеновское излучение.

На примере углерода выполнен гармонический анализ амплитуды профиля в виде разложения по пространственным гармоникам. На основе дискретизации профиля по координате получены его ординаты, соответствующие заданным значениям координат. Выполнен расчет коэффициентов Фурье по синусам и косинусам. В качестве амплитуды гармоники на заданной частоте принят квадратный корень из суммы квадратов составляющих по обоим тригонометрическим функциям.

Получен спектр распределения амплитуд отдельных пространственных частот вплоть до 20 гармоники. Отмечено соотношение между порядком гармоники и характерным размером пространственной области, которой эта гармоника соответствует. Установлено, что пространственная протяженность области, соответствующей данной гармонике, равна половине пространственного периода этой гармоники. На основе вычисления арифметического среднего по близлежащим гармоникам, показано, что в полученном спектре преобладают гармоники, соответствующие характерным размерам областей длиной 9,2 мкм и 2,1 мкм.

Тем же путем, что и для углерода, выполнен гармонический анализ амплитуд профилей для кремния и кислорода. Выполнена дискретизация профилей, рассчитаны коэффициенты Фурье и получены соответствующие спектры. Отмечена целесообразность анализа не каждого из профилей для кремния и кислорода по отдельности, а их нормированной суммы, то есть анализ результирующего профиля для кварца. На основе вычисления арифметического среднего показано, что в спектре для кварца преобладают характерные размеры 9,2 мкм и 2,7 мкм.

Отмечена близость усредненных по гармоникам размеров для углерода и кварца, для различия между которыми предложено использовать относительные величины амплитуд по каждой гармонике в отдельности. Положено, что распределение областей по размеру носит вероятностный характер, то есть вероятность появления данной области пропорциональна произведению ее размера на ее относительную амплитуду (в процентном отношении). Отмечено, что такая трактовка не позволяет определить единственный «характерный размер» областей того или иного элемента, а вместо него предоставляет относительную вероятность появления каждого из размеров. Высказано предположение, что вследствие наблюдаемой хаотичности структуры шунгита в целом, такая трактовка является более объективной, то есть отражает реальную структуру шунгита в лучшей степени.

По амплитудам гармоник выделены две характерные области, отражающие две группы спектральных линий, обладающих максимальной амплитудой. В первую группу выделены 1, 2, 3 гармоники, во вторую – 5, 6, 7, 8 гармоники. Найдены вероятностные суммы углерода и кварца для первой и второй групп. Показано, что вероятностная сумма для первой группы превышает таковую для второй группы в 5-7 раз. На основании такого различия положено, что главную роль в распределении углерода и кварца играют гармоники именно первой группы.

Найдена относительная величина вклада в общую структуру шунгита областей первой группы для углерода и кварца в отдельности. Для интерпретации полученных результатов предложена модель периодической пространственной структуры шунгита, обратная предложенной ранее модели «песок с жидкостью», так что роли «песка» и «жидкости» меняются местами. То есть в исходной модели роль песка играет кварц, а жидкости – углерод, в новой же модели роль песка играет углерод, а жидкости – кварц.

Выполнен анализ пространственного распределения углерода и кварца в одной элементарной ячейке предложенной структуры. Показано, что в пересчете на объемное распределение углерод составляет 17,6 % от общего

объема исследованного образца, что хорошо согласуется с удельной концентрацией углерода, полученной методом кулонометрического титрования, равной 17,0%. Таким образом, показано, что гармонический анализ профилей распределения отдельных элементов, полученных из элементных карт, снятых методом рентгеновской спектроскопии, позволяет получить значение объемной концентрации углерода с весьма высокой точностью (порядка 3%).

На основе полученных результатов предложены рекомендации для более успешного применения метода гармонического анализа карт рентгеновской спектроскопии в задаче исследования пространственной структуры шунгита.

Работа выполнена за счет гранта РФФИ №17-02-01138-а.

Литература

1. Луцев Л.В., Николайчук Г.А., Петров В.В., Яковлев С.В. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение. // Нанотехника. 2008. №10. С.37.
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.
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.
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.
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.

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.
8. Pendry J.B. Negative refraction makes a perfect lens. // Phys. Rev. Lett. 2000. V.85. №18. P.3966.
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 минералогения северо-запада России. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН. 2007. С.272.
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.
11. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. // ПЖТФ. 2009. Т.35. №9. С.44.
12. Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск: Карелия. 1956.
13. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2002.
14. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. (ред.). Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия. 1984.
15. Филиппов М.М., Медведев П.П., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии. // Литология и полезные ископаемые. 1998. №3. С.323.
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.
17. Ковалевский В.В. Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород. Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Петрозаводск. 2007.

18. Ковалевский В.В. Структура шунгитового углерода. // Журнал неорганической химии. 1994. №39. С.28.

19. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. О техническом графене – восстановленном оксиде графена – и его природном аналоге – шунгите. // ЖТФ. 2016. Т.86. №7. С.74.

20. 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.

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

22. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Курск. 2014.

23. 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.

24. Макеева Г.С., Голованов О.А. Математическое моделирование электронноуправляемых устройств терагерцового диапазона на основе графена и углеродных нанотрубок. Пенза: Изд. ПГУ. 2018.

25. 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.

26. 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.

27. 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.

28. Golubev E.A., Antonets I.V., Shcheglov V.I. Static and dynamic conductivity of nanostructured carbonaceous shungite geomaterials. // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 226. №3. P.195.

29. 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.

30. 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.

31. 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.

32. 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. Статическая и динамическая проводимость наногранулированных пленок «металл-диэлектрик» // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2016. №5. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may16/10/text.pdf>.

33. Антонец И.В., Котов Л.Н., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость наногранулированных пленок «металл-диэлектрик» в диапазоне сверхвысоких частот. // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. №5. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may18/7/text.pdf>.

34. 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>.

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

36. 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.

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

38. Юшкин Н.П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгитов: данные растровой туннельной микроскопии. // Доклады АН. 1994. Т.337. №6, С.800.

39. Голубев Е.А. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода). // ФТТ. 2013. Т.55. №5. С.995.

40. Голубев Е.А. Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. Екатеринбург. УроРАН. 2006.

41. Golubev E.A., Kovaleva O.A., Yushkin N.P. Observations and morphological analysis of super-molecular structure of natural bitumens by atomic force microscopy. // Fuel. 2008. V.87. №1. P.32.

42. Голубев Е.А. Глобулярное строение высших антраксолитов по данным сканирующей зондовой микроскопии. // Доклады АН. 2009. Т.425. №4. С.519.

43. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 1. Концентрация углерода. // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. №8. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/5/text.pdf>.

44. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 2. Дискретность структуры. // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018, №8. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/6/text.pdf>.

45. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 3. Удельная проводимость. // Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. №9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep18/1/text.pdf>.

46. Харкевич А.А. Основы радиотехники. М.: Физматлит. 2007.

47. Гоноровский И.С. Радиотехнические цепи и сигналы. М.: Советское радио. 1964.

48. Гоноровский И.С. Радиотехнические цепи и сигналы. М.: Радио и связь. 1986.

49. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука. 1973.

50. Романовский П.И. Ряды Фурье. Теория поля. Аналитические и специальные функции. Преобразование Лапласа. М.: Наука. 1964.

51. Ильин В.А., Позняк Э.Г. Основы математического анализа. М.: Наука. 1965.

52. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т.1-3. М.,Л.: Гостехиздат. 1951.

53. Вентцель Е.С. Теория вероятностей. М.: Наука. 1964.

Для цитирования:

И. В. Антонец, Е. А. Голубев, В. Г. Шавров, В. И. Щеглов. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным рентгеноспектрального элементного анализа. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2019. № 4. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/apr19/1/text.pdf>

DOI 10.30898/1684-1719.2019.4.1