

DOI 10.30898/1684-1719.2020.1.9

УДК 537.874; 537.624

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОСИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕКВЕНТНОГО АНАЛИЗА

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 14 января 2020 г.

Аннотация. Выполнено исследование структурных и электропроводящих свойств графеносодержащего шунгита, находящего применение для создания экранов электромагнитного поля. Исследование проведено с использованием метода электросиловой микроскопии, данные которого интерпретированы с помощью секвентного анализа. Показано, что измерение этим методом сопротивления растекания при сканировании плоской поверхности образца шунгита позволяет получить плоскостную карту распределения углерода. Карты проводимости, полученные методом электросиловой микроскопии по поверхности образца, обработаны с использованием механизма бинарной дискретизации. Распределение локальной проводимости на плоскости образца представлено в виде двумерной бинарной карты, состоящей из регулярной сетки квадратных ячеек, обладающих двумя сильно различающимися значениями проводимости – большой и малой. Отмечено, что ячейки с большой проводимостью соответствуют хорошо проводящему углероду, а ячейки с малой проводимостью соответствуют плохо проводящему кварцу. Выполнено графическое представление бинарной карты в виде образованного ячейками квадратного поля, где ячейки с высокой проводимостью отмечены черными клетками, а ячейки с малой проводимостью – белыми. Получены

дискретизированные бинарные карты размером 8 на 8 ячеек для семи образцов шунгита, выбранных в диапазоне изменения концентрации углерода от 3 до 97%. Отмечено, что бинарную карту можно рассматривать как набор строк, состоящих из последовательностей следующих друг за другом прямоугольных импульсов того и другого знака. В качестве инструмента для исследования таких строк предложено использовать определенные на длине строки функции Уолша, представляющие собой совокупность следующих друг за другом импульсов единичной длины с амплитудой, равной плюс-минус единице. В качестве удобного для анализа бинарных карт способа идентификации функций Уолша предложено нумеровать их по последовательно возрастающему числу пересечений нуля, называемому секвентой. Отмечено, что полный набор из линейно независимых ортогональных функций Уолша обеспечивает возможность разложения по ним конфигурации любой строки бинарной карты. Предложена методология генерации функций Уолша, основанная на генерации последовательности возрастающих на единицу двоичных чисел. Из каждого двоичного числа формируется ступенчатая функция, состоящая из единичных импульсов с амплитудой, равной плюс-минус единице. Из полученной совокупности ступенчатых функций выбираются удовлетворяющие условию ортогональности, которые далее упорядочиваются по возрастающим номерам секвент. Предложенная процедура была реализована для начинающейся с нуля последовательности 256 первых двоичных чисел, содержащих восемь разрядов. В результате чего была сформирована совокупность восьми первых функций Уолша, соответствующих восьми значениям секвент от нуля до семи, ортогональных между собой и упорядоченных по числу пересечений нуля, то есть по своим секвентам, которая и использовалась далее для анализа бинарных карт. Предложена методология формирования спектральной карты, состоящая в оцифровке бинарной карты значениями плюс и минус единица с последующим разложением строк оцифрованной карты по функциям Уолша, упорядоченным по возрастанию своих секвент. Исследована трансформация спектральной карты при повороте бинарной карты с шагом в 90 градусов вокруг нормальной

оси, проходящей через ее центр. Несмотря на сильное отличие получающихся спектральных карт друг от друга, указаны две возможности получения обобщенных характеристик, относящиеся к карте проводимости и параметрам образца в целом. Первая возможность реализуется при суммировании элементов карты по столбцам с учетом их знака. Установлено, что при любом повороте карты сумма всех элементов первого столбца остается постоянной, что является одной из обобщенных характеристик карты. Другая возможность получения обобщенной информации из спектральной карты реализуется при суммировании элементов карты по столбцам без учета знака, то есть по модулю. Показано, что суммы по всем столбцам с учетом модуля элементов при повороте карты на 180° не меняются, а при повороте на 90° (или на 270° , что дает то же самое, что и на 90°) суммы для некоторых столбцов приобретают другие значения. Отмечено, что такое изменение говорит об анизотропном характере распределения углерода в пределах карты. В качестве меры анизотропии предложено принять полное количество пересечений нуля для всех функций спектра по всей карте в целом при той или иной ее ориентации. Вычислены полные суммы пересечений при исходном положении карты и повороте ее на 90° . Введено определение коэффициента анизотропии распределения углерода, как отношение меньшего из полученных по карте значений к большему. В качестве примера определен коэффициент анизотропии для образца с объемным содержанием углерода, равным 53% и поверхностным содержанием, равным 65%. Показано, что в этом случае полученный по карте коэффициент анизотропии распределения углерода составляет 5%. Рассмотрено соотношение структуры спектров с концентрацией углерода, для чего найдены суммы по столбцам с учетом знака коэффициентов разложения строк бинарной карты для образцов с различной концентрацией. Показано, что первый коэффициент спектра, соответствующий его постоянной составляющей, при условии изменения знака и установления на нуль начала порядка следования коэффициентов для различных образцов, отражает плоскостную концентрацию углерода с точностью до 10%. Выполнен анализ

суммы модулей коэффициентов спектров, соответствующих порядковым номерам секвент. Рассчитано нормированное значение количества пересечений нуля для полного набора составляющих спектра. Показано, что частное от деления полной длины строки на нормированное число пересечений определяет длину участка строки, состоящего из одинаковых элементов – углерода или кварца. Отмечено, что соотношение длины такого участка с длиной строки является характеристикой общей дробности структуры. При этом знание характерного размера углеродных участков позволяет интерпретировать структуру шунгита на основе моделей, имеющих периодический решетчатый характер («кубики с перколяцией», «песок с жидкостью»), что приводит к значительному упрощению необходимого математического аппарата. Выполнено приведение к содержанию углерода сумм по столбцам абсолютных величин коэффициентов разложения строк бинарной карты при всех значениях секвенты, кроме нулевого. Показано, что зависимость усредненных по секвентам коэффициентов от концентрации с учетом сдвига по величине концентрации на 0,1844 отн.ед., совпадает с зависимостью проводимости от той же концентрации с точностью не хуже 10%. На основании результатов работы приведены некоторые практические рекомендации по измерению параметров шунгита методом электросиловой микроскопии с применением секвентного анализа бинарных карт. В качестве доступных измерению параметров отмечены концентрация углерода, дробность структуры и проводимость шунгита. Приведены соображения, касающиеся локального характера исследования, а также даны рекомендации по получению интегральных параметров, в частности отмечена необходимость увеличения площади карты и порядка разложения спектра.

Ключевые слова: углерод, шунгит, электрическая проводимость.

Abstract. The investigation of the structure and electro-conductive properties of graphene-containing shungite which is used for manufacturing electromagnetic field screens is carried out. The investigation is executed by using the electro-force spectroscopy method which data are interpreted with the aid of sequence analysis. It

is shown that the measuring spreading resistance by this method when scanning the flat surface of shungite specimen allows obtaining the flat chart of carbon allocation. The conductivity charts which are obtained by this method over the specimen surface are processed by using the binary discretization mechanism. The allocation of local conductivity over the surface of specimen is presented in the view of two-dimension binary chart which consists of square cells net having two strong distinguished values of conductivity – large and small. It is noted that the cells which have large conductivity correspond to well conducting carbon and the cells which have small conductivity correspond to not well conducting quarts. The graphic presentation is made of binary chart in the appearance of square field containing square cells where the cells having large conductivity marked as black checks and the cells having small conductivity marked as white checks. Discretized binary charts 8 by 8 cells in size were obtained for seven shungite samples selected in the range of carbon concentration changes from 3 to 97%. It is noted that a binary chart can be considered as a set of lines consisting of sequences of rectangular pulses of one and the other sign following each other. As a tool for studying such strings, it is proposed to use Walsh functions defined along the length of the string, which are a set of successive pulses of unit length with an amplitude equal to plus or minus one. As a method of identifying Walsh functions convenient for analyzing binary charts, it is proposed to number them according to a sequentially increasing number of zero intersections, called the sequent. It is established that a complete set of linearly independent orthogonal Walsh functions provides the possibility of expanding the configuration of any row of a binary chart into them. A methodology for generating Walsh functions is proposed, which is based on the generation of a sequence of binary numbers increasing by one. A step function is formed from each binary number, consisting of unit pulses with an amplitude equal to plus or minus one. From the resulting set of step functions, those satisfying the orthogonality condition are selected, which are further ordered by increasing sequence numbers. The proposed procedure was implemented for a zero-starting sequence of 256 first binary numbers containing eight bits. As a result, a set of eight first Walsh functions was formed, corresponding

to eight values of sequences from zero to seven, orthogonal to each other and ordered by the number of zero intersections, that is, by their sequences, which was used later for the analysis of binary charts. A method is proposed for the formation of a spectral chart, which consists in digitizing binary charts with the values plus and minus one, followed by the expansion of the lines of the digitized chart according to the Walsh functions, sorted by increasing their sequences. We studied the transformation of the spectral chart when the binary chart is rotated with a step of 90 degrees around the normal axis passing through its center. Despite the strong difference between the resulting spectral charts from each other, there are two possibilities for obtaining generalized characteristics related to the conductivity chart and the parameters of the sample as a whole. It was found that at any turn of the chart, the sum of all elements of the first column remains constant, which is one of the generalized characteristics of the chart. Another possibility of obtaining generalized information from the spectral chart is realized by summing the elements of the map in columns without regard to the sign, that is, modulo. It is shown that the sums over all columns is not changed when the chart is rotated 180° and when rotated 90° (or to 270°) the sums for some columns acquires different values. It is noted that this changing says about the anisotropic character of carbon distribution in the chart area. As a measure of anisotropy it is proposed to obtain the whole quantity of zero intersections for all spectral functions above the whole chart for one or another of its orientation. The total sums of intersections are calculated at the initial position of the chart and its rotation by 90° . The definition of the anisotropy coefficient of carbon distribution is introduced as the ratio of the smaller of the values obtained from the chart to the larger. As an example, the anisotropy coefficient is determined for a sample with a volumetric carbon content of 53% and a surface content of 65%. It is shown that in this case, the carbon distribution anisotropy coefficient obtained from the chart is 5%. The relationship between the structure of the spectra and the carbon concentration is investigated, for which the sums in the columns are found taking into account the sign of the expansion coefficients of the binary chart strings for samples with different concentrations. It is shown that the first coefficient of the spectrum,

corresponding to its constant component, provided that the sign changes and the origin of the order of the coefficients for different samples is set to zero, reflects the planar carbon concentration with an accuracy of 10%. The analysis of the sum of the moduli of the coefficients of the spectra corresponding to the sequence numbers of the sequences is carried out. The normalized value of the number of zero crossings for a complete set of spectrum components is calculated. It is shown that the quotient of dividing the total length of the string by the normalized number of intersections determines the length of the part of the string consisting of the same elements - carbon or quartz. It is established that the ratio of this part length to the length of line is the characteristic of the whole disunity of structure. In this case the information about character dimension of carbon part gives the possibility to interpret the shungite structure on the basis of models having periodic lattice character (“cubes with percolation”, “sand with liquid”), which leads to significant simplification of the necessary mathematical apparatus. The carbon content of the column sums of the absolute values of the row expansion coefficients of the binary chart was reduced for all values of the sequent except zero. It was shown that the dependence of the concentration-averaged coefficients on the concentration, taking into account the shift in concentration by 0.1844 rel.units, coincides with the dependence of the conductivity on the same concentration with an accuracy of no worse than 10%. Based on the results of the work, some practical recommendations are given on measuring shungite parameters by the method of electric power microscopy using sequential analysis of binary charts. Carbon concentration, structure fragmentation, and shungite conductivity were noted as parameters accessible to measurement. Recommendations are given for obtaining integral parameters, in particular, the need to increase the area of the chart and the order of spectrum decomposition is noted.

Key words: carbon, shungite, electro-conductivity.

Введение

Важной задачей электро- и радиотехники является создание планарных структур, экранирующих электромагнитное излучение [1-4]. Активно

разрабатываемые для этой цели метаматериалы [5, 6], как правило, имеют довольно сложное внутреннее строение, реализация которого требует применения дорогостоящих технологий [7, 8]. Стремление к упрощению конструкции и снижению цены, в первую очередь для покрытий большой площади, стимулирует использование недорогих и легко доступных природных материалов, к каковым относится шунгит [9-13].

Шунгит – углеродосодержащая горная порода, близкая по составу к антрациту и графиту, имеющая в своей основе не торф, а нефть. Отличие состоит в меньшей упорядоченности структуры, чем у графита и большем включении кварцевых составляющих, чем у антрацита.

Экранирующая способность шунгита весьма велика. Так, при толщине слоя в сотни и даже десятки микрон обеспечивается практически полное (40 дБ и более) поглощение как низкочастотного, так и СВЧ излучения вплоть до десятков ГГц и выше [14-22].

Электропроводящие свойства шунгита определяются разветвленной сетью слоев углерода, образованных графеновыми пачками, глобулами и лентами, в той или иной мере разделенных прослойками кварца [30-42]. В то же время известно, что пространственное распределение и конфигурация графеновых пачек и состоящих из них более крупных образований может влиять на проводящие свойства материала весьма значительным образом [43-45].

Размеры графеновых пачек исчисляются десятками нанометров, однако общая структура шунгита представляет собой более или менее однородные конгломераты из множества пачек, разделенные прослойками из кварца. Характерные размеры таких конгломератов и прослоек между ними составляют единицы и десятки микрон [30-34].

Подробное исследование структуры шунгита на уровне графеновых пачек требует применения электронной микроскопии [30, 46].

Однако исследование более грубой структуры на уровне хорошо проводящих конгломератов из углерода, разделенных непроводящими

прослойками из кварца, вполне доступно методам электросиловой микроскопии, обладающим разрешением порядка одного микрона. Измерение этим методом сопротивления растекания при сканировании плоской поверхности образца позволяет получить плоскостную карту распределения углерода [47-50].

Экранирующие свойства шунгита определяются его проводимостью, которая в свою очередь зависит от пространственной структуры распределения углеродных областей. В этом свете важнейшим становится не только определение геометрической структуры, но и общей проводимости образца. Однако метод электросиловой микроскопии в его традиционном исполнении нацелен в первую очередь на получение карты пространственного распределения углерода, то есть только структурного фактора. Тем не менее, в работах [48-50] подробно описан способ получения проводимости на основе именно такой карты. Способ включает в себя бинарную обработку карты с помощью сетки из квадратных ячеек с последующим анализом полученной бинарной карты на предмет наличия и протяженности цепочек из ячеек с хорошей проводимостью.

Следует заметить однако, что способ подсчета длины цепочек обладает некоторой неопределенностью, связанной с субъективным выбором уровня сечения полинома, аппроксимирующего распределение черных и белых клеток бинарной карты. Поэтому представляет интерес поиск другого способа, не содержащего субъективных факторов, а основанного на четком математическом анализе с достаточной статистической обработкой.

В настоящей работе в качестве такого способа предлагается секвентный анализ бинарной карты, основанный на использовании традиционно известных в технике связи функций Уолша [51-53].

1. Образцы и методика измерений

В настоящей работе исследовались образцы шунгитов, полученные из нескольких месторождений Карелии и Онежского края (Шуньга, Загогино, Максово, Чеболакша и другие). Подбор и обработка образцов подробно

описаны в работе [48]. Образцы представляли собой пластины из шунгита толщиной в десятки микрон, наклеенные для жесткости на стекло толщиной порядка 1 мм. Из всей совокупности образцов, исследованных в работе [48], были отобраны всего семь, как наиболее характерные по конфигурации пространственного распределения углерода. Подбор осуществлялся таким образом, чтобы перекрыть весь доступный авторам диапазон концентрации углерода, то есть от 3% до 97%.

Определение объемной концентрации углерода осуществлялось методом «экспресс-анализа» с применением кулонометрического титрования (то есть по сжиганию в печи) на обрезках начальных кусков шунгита, из которых выпиливались исследуемые далее образцы.

Интегральная проводимость образцов определялась четырехзондовым методом, для контроля которого использовался двухзондовый метод. Получение усредненного значения интегральной проводимости также подробно описано в работе [48], то есть фактически использовались данные той работы.

Таблица №1. Основные параметры образцов.

№ № обр.	С (%)	Пров. (См/м)
1	5	241
2	17	547
3	23	1233
4	41	1567
5	53	1616
6	73	4847
7	97	9000

Основные параметры исследованных образцов приведены в таблице №1. Здесь первый столбец таблицы соответствует используемому далее номеру образца. Во втором столбце приведена полученная методом экспресс-анализа

объемная концентрация углерода. В третьем столбце приведена интегральная проводимость, усредненная по данным методов двух и четырех контактов.

В этой таблице параметры приведены в абсолютных единицах, получаемых непосредственно в процессе измерений. Однако в рамках настоящей работы наибольший интерес представляет не объемная, а локальная плоскостная концентрация. Пересчет ее в объемную не составляет труда (возведение в степень $3/2$), а характеристики спектрального анализа более наглядно проявляется для плоскостного разложения. Поэтому далее будем рассматривать именно плоскостную концентрацию.

Чтобы получить опорные точки плоскостной концентрации из данных метода экспресс-анализа, возьмем нормированные на единицу значения объемной концентрации для исследуемых образцов и возведем их в степень $2/3$ (обратную той, которая требуется для пересчета плоскостной концентрации в объемную). Полученные данные приведены в таблице №2.

Таблица №2. Объемная и плоскостная концентрация, полученная методом экспресс-анализа.

№№ обр.	C (%)	C _s (отн.ед.)	C _e (отн.ед.)
1	5	0,05	0,14
2	17	0,17	0,31
3	23	0,23	0,38
4	41	0,41	0,55
5	53	0,53	0,65
6	73	0,73	0,81
7	97	0,97	0,97

В первом столбце таблицы приведены номера образцов. Во втором столбце – значения объемной концентрации. В третьем столбце – те же значения, нормированные на единицу. В четвертом столбце – значения столбца

третьего, возведенные в степень $2/3$. Эти значения будем считать далее опорными значениями плоскостной концентрации для исследованных образцов.

Измерения по методу электросилового микроскопии проводились на том же сканирующем зондовом микроскопе Интегра-Прима-NT-MDT (Зеленоград), что и в работе [48]. Пространственное разрешение составляло 0,03 мкм. Измерения проводились сканированием на площади 8x8 мкм. Для успешного сканирования поверхность образцов подвергалась оптической полировке, при которой размеры неровностей оставались не более 0,1 мкм. Измерялось сопротивление растекания тока между острием кантилевера и поверхностью образца.

Результатом измерений являлись карты проводимости, отражающие в двух градациях наличие проводимости измеряемой фазы. Высокая проводимость, которой соответствовал углерод, изображалась черным цветом, а низкая, которой соответствовал кварц – белым.

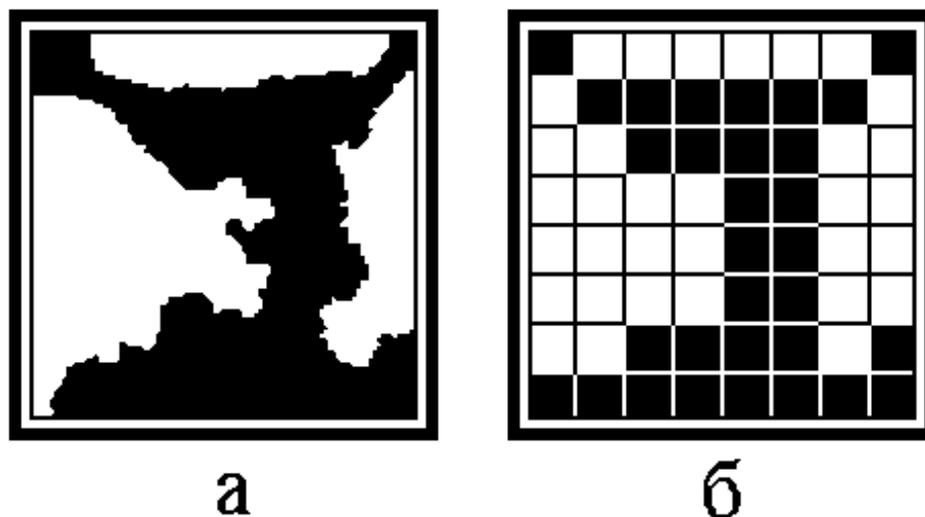


Рис.1. Схема получения бинарной карты. Черные поля – углерод, белые – кварц. Слегка неровные края на левом рисунке обусловлены внутренним шумом прибора.

а – исходная карта проводимости; б – соответствующая ей бинарная карта.

Для анализа карт проводимости выполнялась их дискретизация с бинарной цифровой обработкой. Схема «оцифровки» карт проводимости иллюстрируется рис.1. На рис.1а показана исходная карта проводимости,

полученная методом электросиловой микроскопии. Размер исходной карты – 8 на 8 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.

2. Бинарные карты для исследованных образцов

В работе исследовались образцы с содержанием углерода от 3% до 97%, поэтому бинарные карты отличались значительным разнообразием. Полученные бинарные карты для исследованных образцов приведены на рис.2. Номера карт соответствуют номерам образцов, а соответствующие концентрации приведены в таблицах №1 и №2.

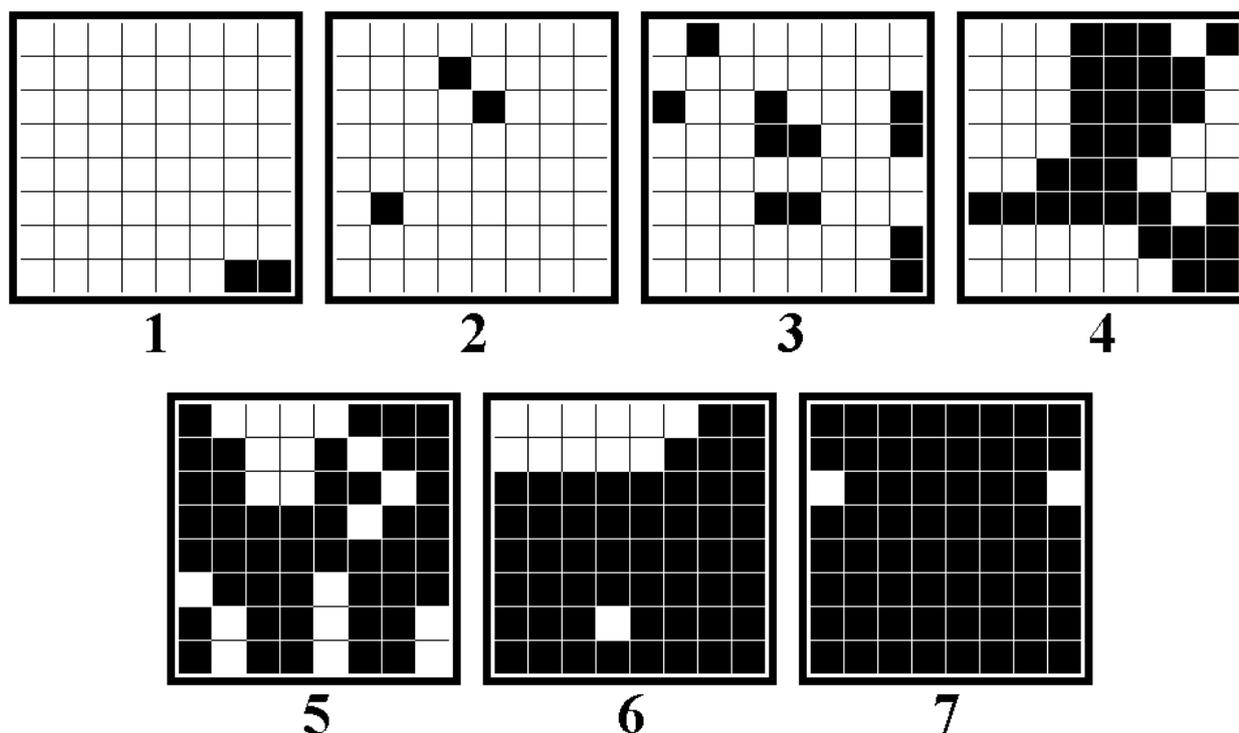


Рис.2. Бинарные карты для различных образцов. Номера рисунков соответствуют номерам образцов.

Из рисунка видно, что при малой концентрации (обр.№1) четных клеток, соответствующих углероду, на карте почти нет, тогда как при большой концентрации (обр.№7) наоборот почти вся карта занята именно черными

клетками. Далее будут рассмотрены параметры образцов, получаемые на основе карт, приведенных на этом рисунке.

3. Обоснование применения функций Уолша

Представленную в разделе №1 бинарную карту (рис.2) можно рассматривать как набор строк, состоящих из последовательностей следующих друг за другом прямоугольных импульсов того и другого знака. Традиционным методом исследования таких последовательностей является гармонический анализ, состоящий в представлении импульса в виде суммы синусов и косинусов [51-стр.23-24]. Однако гармонический спектр прямоугольного импульса содержит большое количество частот, распределенных в довольно широком диапазоне. Причина огромной ширины такого спектра состоит в трудности представления резко локализованных перепадов импульсов гармоническими составляющими, имеющими постоянную амплитуду и неограниченную протяженность в пространстве (или времени, в зависимости от природы исследуемого сигнала).

Свободным от этого недостатка может явиться разложение импульса по спектральным составляющим, ограниченным в пространстве и состоящим из таких же прямоугольных импульсов, как и строка бинарной карты.

Существует немалое число таких функций, описание некоторых из которых можно найти в учебной монографии [53]. Для возможности разложения любой совокупности прямоугольных импульсов, набор таких функций должен быть полным и функции должны быть ортогональными между собой. Минимальная протяженность импульса функции должна равняться или быть меньше минимальной протяженности импульсов, составляющих разлагаемую структуру.

Не все эти функции составляют полные наборы и являются ортогональными, а минимальная длительность импульса с номером функции может изменяться.

Свободными от этих недостатков являются функции Уолша [51-стр.429-444, 53-стр.231-262], определенные на конечном отрезке, разделенном на целое

число частей кратной между собой длины, причем минимальный размер отдельной части может быть выбран в соответствии с требуемым пространственным разрешением.

Нормированные функции Уолша определены на интервале от $-1/2$ до $+1/2$, их амплитуда равна ± 1 , а набор из последовательно чередующихся четных и нечетных функций с увеличивающимся номером является полным, причем такие функции могут быть сделаны линейно независимыми и ортогональными. Таким образом, функции Уолша обладают всеми свойствами базисных функций, которые необходимы для обеспечения возможности разложения по ним любого наперед заданного сигнала [53-стр.139-142].

Способов последовательной нумерации функций Уолша существует несколько [51-стр.434]. Для целей настоящей работы будем нумеровать их по последовательно возрастающему числу пересечений нуля. Такая нумерация принята в книге [52], где пересечение нуля названо «секвентой».

Для ортонормированных функций Уолша $f(i, x)$ выполняется соотношение [52-стр.17, 29]:

$$\int_{-1/2}^{1/2} f(j, x) \cdot f(k, x) dx = \delta_{jk}, \quad (1)$$

где $\delta_{jk} = 1$ при $j = k$ и $\delta_{jk} = 0$ при $j \neq k$.

Разложение в ряд произвольной функции $F(x)$, определенной на отрезке от $-1/2$ до $+1/2$ по функциям Уолша имеет вид [52-стр.34]:

$$F(x) = \sum_{j=0}^{\infty} a(j) \cdot f(j, x), \quad (2)$$

где коэффициенты разложения $a(j)$ в силу ортогональности функций Уолша определяются по формуле [52-стр.34]:

$$a(j) = \int_{-1/2}^{1/2} F(x) \cdot f(j, x) dx. \quad (3)$$

Особенно удобно использовать функции Уолша для разложения функций, имеющих ступенчатый характер с длиной ступенек, кратной какому-то минимальному размеру. При этом используется набор функций Уолша, имеющих тот же характерный размер, так что интегрирование в формулах (1) и (3) можно заменить суммированием.

Именно в этом состоит основное преимущество использования функций Уолша по сравнению с тригонометрическими, делающее их незаменимыми в технике цифровой связи, где применение метода Фурье для снижения шума округления ступенчатых функций требовало бы использования тригонометрических рядов с весьма большим числом гармонических составляющих [51-стр.444].

В настоящей работе анализу подвергаются бинарные карты, получаемые путем бинарной дискретизации из карт пространственного распределения углерода, снятых методом электросиловой микроскопии по сопротивлению растекания.

Бинарная карта как раз представляет собой набор строк, содержащих только два цвета – черный и белый, то есть может быть представлена в виде функций, принимающих только два постоянных значения – плюс и минус единицу. Размер одной клетки бинарной карты, то есть шаг ее дискретизации, по всей карте сохраняется постоянным, что позволяет выбрать шаг функции Уолша как раз равным размеру шага такой дискретизации. В ожидаемом удобстве состоит главный побудительный мотив, приведший авторов настоящей работы к использованию функций Уолша.

4. Генерация функций Уолша

Основным инструментом, используемым в настоящей работе, был математический аппарат функций Уолша. Традиционный способ их представления в виде сумм и произведений функций Радемахера (меандровых

функций) [53-стр.234], является несколько громоздким, так как требует предварительного генерирования самих функций Радемахера и последующего их перемножения. Кроме того система Радемахера не является полной, так что ее приходится дополнять другой системой, отличающейся от первой свойствами четности [53-стр.233]. Поэтому в настоящей работе использовался прямой метод, опирающийся на достаточно простую генерацию двоичных чисел.

Чтобы генерировать функции Уолша в последовательном порядке, сначала генерировалась последовательность двоичных чисел путем прибавления единицы с необходимым переносом разряда по правилам двоичной арифметики. В настоящей работе анализировались бинарные карты размером 8 на 8 ячеек, поэтому требовалась генерация последовательности двоичных чисел, содержащих восемь разрядов. Минимальным числом здесь является 00000000, максимальным – 11111111. В десятичной системе последнее число записывается как 255, а с учетом нуля всего получается 256 чисел, состоящих из различным порядком расположенных нулей и единиц. Генерация путем прибавления единицы обеспечивала получение в требуемом интервале всех двоичных чисел без исключения. Далее каждое число уже в десятичной системе поразрядно умножалось на 2 и из полученной суммы вычиталась единица. В результате получалась совокупность наборов из чередующихся плюс и минус единиц. Таким способом было получено все возможное из восьми разрядов разнообразие ступенчатых функций с единичной амплитудой, которые были первичными заготовками для функций Уолша. Далее необходим был отбор из полного набора ступенчатых функций только тех, которые были между собой ортогональны.

Ортогональность проверялась путем поразрядного умножения функций друг на друга с последующим суммированием получающихся значений. Условие ортогональности требовало равенства такой суммы нулю. В ходе предварительного рассмотрения было установлено, что функции, состоящие из нечетного числа единиц того и другого знака ортогональными быть не могут,

так как для самой первой функции, состоящей только из минус единиц, сумма нечетного числа плюс и минус единиц никогда не может равняться нулю (так как нечетное число нельзя разбить на два равных целых числа, всегда одно будет на единицу больше другого, а в случае различия их знаков всегда в сумме будет получаться плюс или минус единица).

Первым четным числом является два. Однако набор функций Уолша с таким числом разрядов является крайне ограниченным и не позволяет разложить в ряд бинарную функцию, представляющую достаточный интерес для настоящей работы.

Следующим четным числом является четыре. Здесь можно получить полный набор ортогональных функций, однако разнообразие их также слишком мало.

Далее следует число шесть. Однако непосредственная проверка показала, что никакая пара ступенчатых функций, содержащих шесть разрядов, кроме пары с постоянной функцией, то есть ступенек не имеющей, ортогональной не является, так как суммирование поразрядного произведения любых таких двух функций дает $+2$ или -2 , а суммирование произведения для сопряженных по знаку функций (то есть поразрядно имеющих противоположные знаки) дает -6 .

Следующим четным числом является восемь. Здесь, если считать только функции, имеющие в первом разряде минус единицу, то получается полный набор из восьми ортогональных функций, вполне пригодный для целей настоящей работы. При этом в случае разложения функций, имеющих в первом разряде плюс единицу, коэффициенты разложения просто меняют знак, оставаясь по величине теми же самыми.

Замечание. Можно полагать, что дальнейший перебор последовательности четных чисел, то есть 10, 12 и 14 также не даст полного набора ортогональных функций, а следующим допустимым числом будет 16, после чего пойдут 32, 64 и так далее. Подробную проверку такого предположения авторы оставляют в качестве отдельной задачи.

Таким образом, в рамках настоящей работы было выбрано число разрядов, равное восьми, что и определило характер дискретизации карт проводимости.

В настоящей работе из 256 полученных функций отбор по ортогональности проводился последовательно. То есть сначала была взята функция, содержащая во всех разрядах минус единицу. Выполнялось поразрядное умножение всех остальных функций на эту функцию с последующим суммированием, после чего составлялись только те функции, полученная сумма для которых равнялась нулю. Затем бралась первая из оставшихся функций и с ней проводилась та же процедура умножения с суммированием и последующим отбором только тех функций, для которых сумма равнялась нулю. Затем это же повторялось с первой из оставшихся функций и так далее. В результате сохранились только восемь функций, которые и составили искомый полный набор.

Последним шагом была процедура упорядочения полученных восьми функций по принципу нарастания числа пересечений нуля, то есть по секвенте. Этот способ упорядочения в литературе называется «системой Уолша-Хармута» [53-стр.238]. То есть, в отличие от тригонометрических функций, система Уолша-Хармута упорядочена не по частоте, а по секвенте, которая здесь замещает понятие частоты. Считается [53-стр.240], что использование именно такой системы позволило Хармуту создать собственную теорию секвентного анализа, подобную теории частотного анализа, но и имеющую ряд принципиальных отличий [52]. Именно такая теория секвентного анализа используется в настоящей работе.

Итак, в процессе генерации функций Уолша, число пересечений определялось как число изменения знака между единицами в соседних разрядах по всему интервалу определения функции, то есть по всем восьми разрядам. Сначала была отобрана функция с отсутствием пересечений, затем из оставшихся выбрана функция с одним пересечением, после чего с двумя и так далее вплоть до семи, чем перебор заканчивался. В результате была получена

последовательность первых восьми функций Уолша, ортогональных между собой и упорядоченных по числу пересечений нуля, то есть по своим секвентам, которая и использовалась далее для анализа бинарных карт.

5. Функции Уолша, используемые в настоящей работе

В настоящей работе используется разложение по восьми первым функциям Уолша, представленным на рис.3.

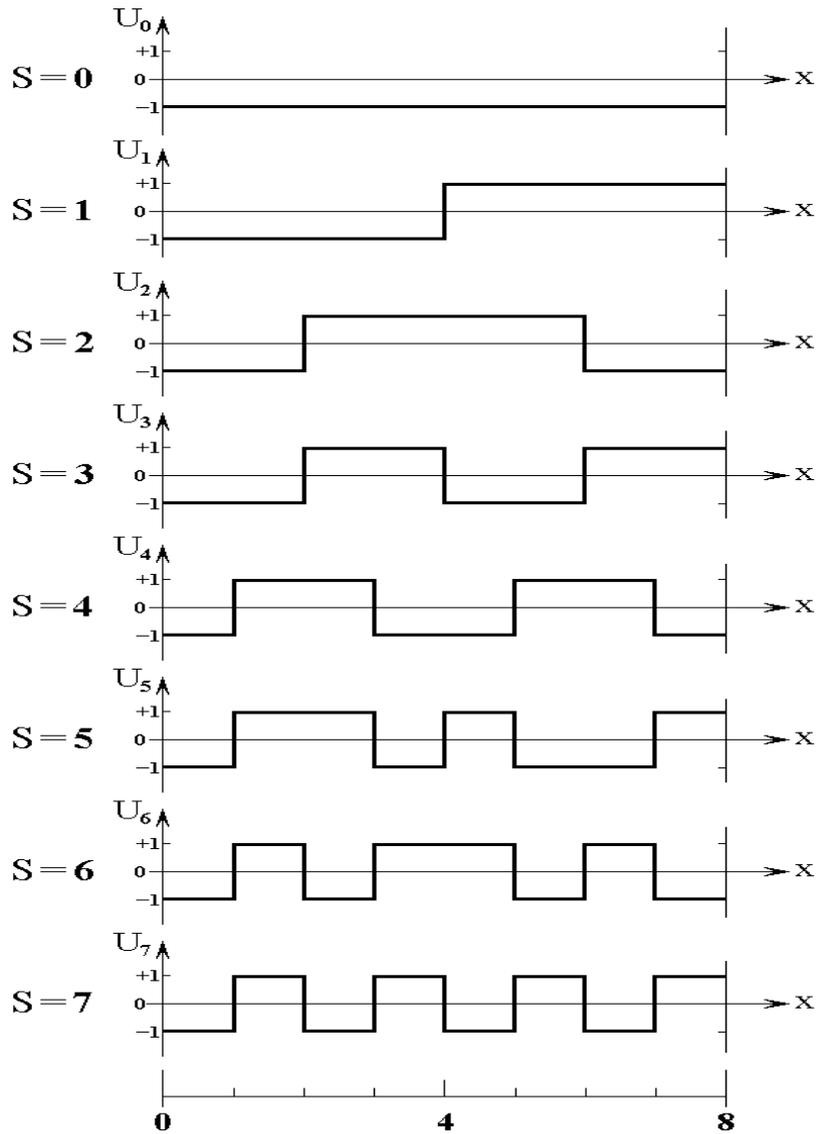


Рис.3. Функции Уолша, используемые в настоящей работе.

Функции упорядочены по числу пересечений нуля, определяемому секвентой S . Способ упорядочения полностью совпадает с принятым в качестве

основного в книге [52]. Некоторое отличие от традиционно используемых систем функций Уолша ([51-стр.435, 52-стр.32, 53-стр.239] состоит в знаке. Так, в традиционных системах знак функции Уолша на начальном конце интервала определения меняется с плюса на минус нерегулярно чередующимся образом. В системе же, изображенной на рис.3 знак в этой точке везде принят отрицательным, то есть значение функции равно минус единице. Такое использование знаков не является принципиально необходимым, так как приводит лишь к изменению знаков соответствующих коэффициентов разложения и здесь принято из чисто технического удобства.

Другой особенностью настоящей работы является использование интервала определения функций Уолша не от $-1/2$ до $+1/2$, а от 0 до 8, то есть применяемые далее функции являются нормированными не на единицу, а на число 8. Такая особенность также не является принципиально необходимой и обусловлена лишь чисто техническим удобством работы с целыми числами.

6. Схема формирования спектральной карты

Рассмотрим бинарную карту, как совокупность строк с чередующимися вдоль каждой строки белыми и черными полями. Черному полю поставим в соответствие плюс единицу, а белому – минус единицу. Получаемую карту будем называть «оцифрованной бинарной картой». Для каждой строки оцифрованной карты найдем спектр Уолша и расположим получаемые спектры в виде таблицы, строки которой будут соответствовать строкам оцифрованной карты, а элементы каждого спектра, имеющие одно и то же значение секвенты, будут располагаться друг под другом. В результате получим карту спектров бинарной карты, расположенных по ее строкам. Для удобства терминологии карту спектров по строкам будем называть «спектральной картой».

В качестве примера проиллюстрируем процедуру формирования спектральной карты из бинарной карты с помощью рис.4. На рис.4а показана исходная бинарная карта, а на рис.4б соответствующая ей оцифрованная карта. На рис.4в приведена таблица, состоящая из спектров, соответствующих строкам оцифрованной карты, то есть спектральная карта. Каждой строке

бинарной карты соответствует строка оцифрованной карты, которой в свою очередь соответствует строка спектральной карты. Сверху приведен номер, то есть секвента функции Уолша S , соответствующая столбцу спектральной карты.

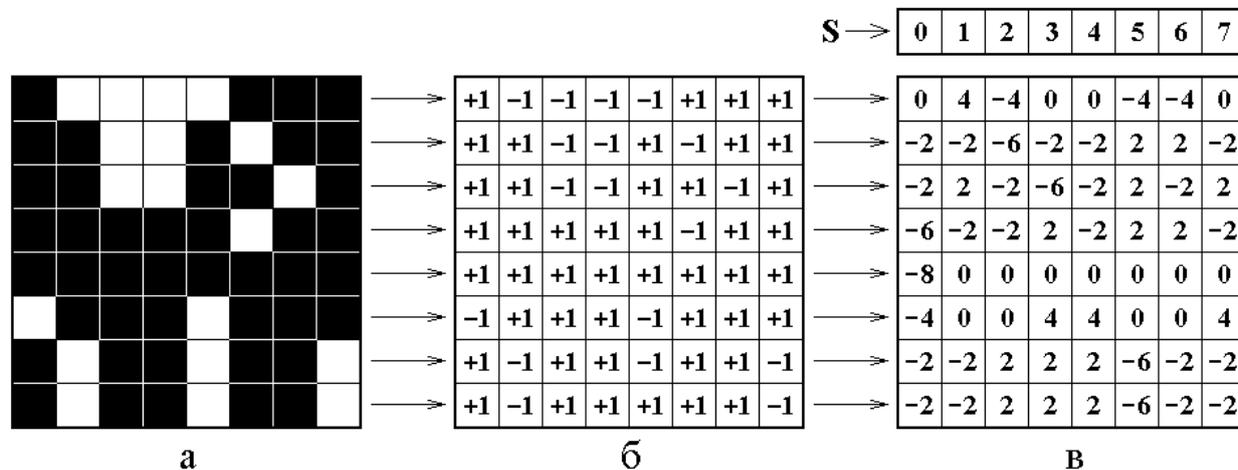


Рис.4. Пример формирования спектральной карты по бинарной карте.
Образец №5.

а – бинарная карта; б – оцифрованная бинарная карта; в – спектральная карта.
 S – номер функции Уолша (величина секвенты)

7. Трансформация спектральной карты при повороте образца вокруг нормальной оси

При анализе проводимости по методу цепей [48-50] структура цепей по бинарной карте исследуется дважды: первый раз при ориентации карты в исходном положении (которое, вообще говоря, задается случайно и обуславливается удобством проведения измерения с помощью силового микроскопа) и второй раз при повороте той же карты на 90 градусов относительно исходного положения (в величине этого поворота фактор удобства для силового микроскопа роли не играет). Следующим этапом является усреднение полученных результатов. Такое двукратное измерение параметров цепей позволяет получить наиболее объективные данные в пренебрежении возможной анизотропией распределения углерода в плоскости карты.

Встает вопрос, в какой степени подобное усреднение можно использовать при анализе бинарной карты по методу спектров.

Для его разрешения рассмотрим трансформацию спектральной карты при повороте исходной бинарной карты вокруг оси, проходящей через центр перпендикулярно ее плоскости.

Обратимся к рис.5, где показаны положения бинарной карты при последовательном повороте на углы в 90, 180 и 270 градусов.

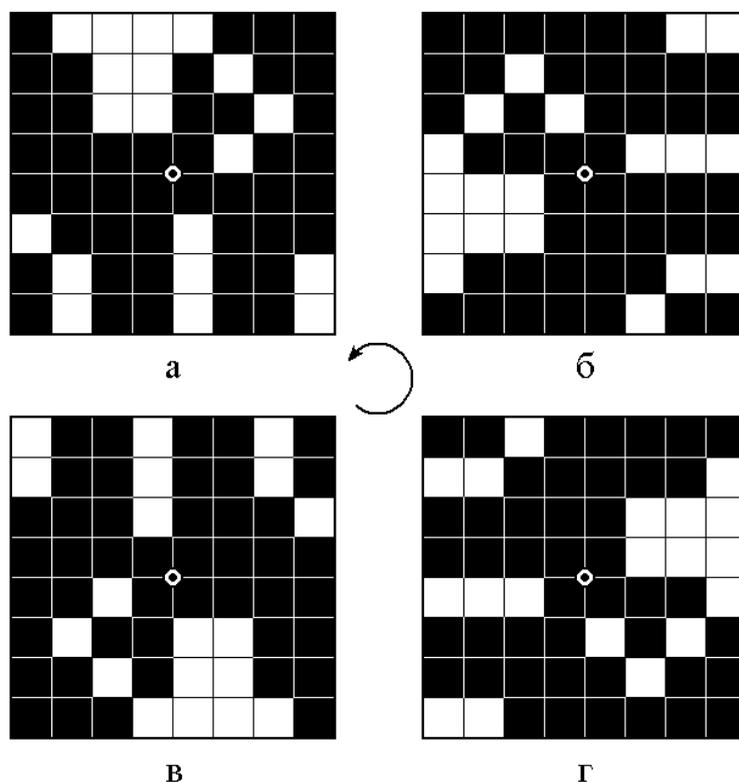


Рис.5. Бинарные карты, получаемые из одной путем поворота на различные углы. Образец №5. Поворот происходит вокруг центра карты, отмеченного точкой, в направлении, показанном стрелкой.
а – исходная карта; б – поворот на 90° ; в – поворот на 180° ; г – поворот на 270° .

На рис.6 показаны спектральные карты, соответствующие бинарным картам, представленным на рис.5. Из рис.6 можно видеть, что все карты друг от друга значительно отличаются, причем поворот любой из карт вокруг ее центра не приводит к совпадению с какой-либо другой картой. При повороте на 90° (то есть между картами «а» и «б», «б» и «в», «в» и «г», «г» и «а») осевая симметрия отсутствует. При повороте на 180° (то есть между картами «а» и «в», «б» и «г») имеет место зеркальная относительно проходящей через центр горизонтальной оси симметрия абсолютных значений элементов спектров, однако симметрия в знаках этих элементов отсутствует.

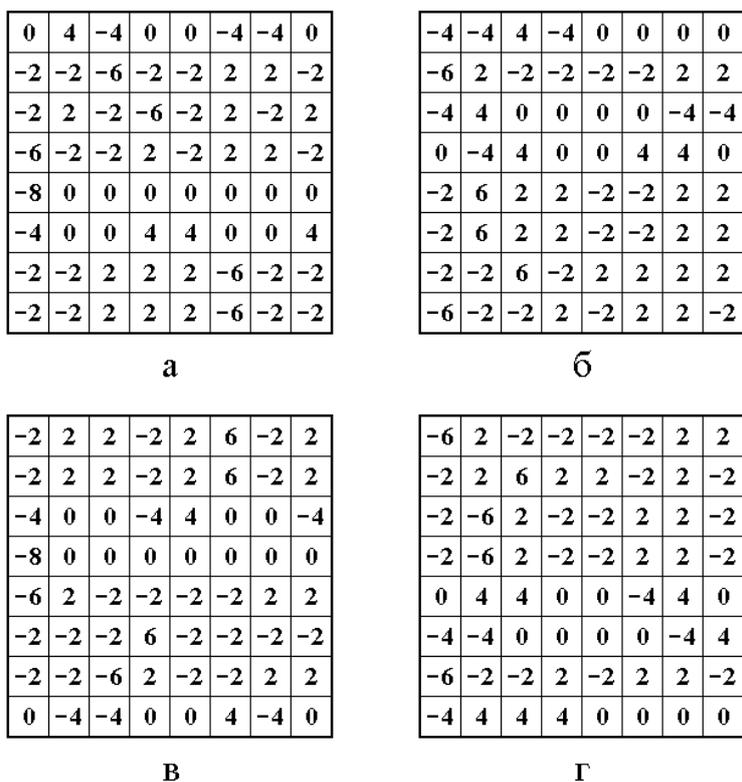


Рис.6. Спектральные карты, соответствующие бинарным картам, представленным на рис.5. Все параметры и буквенные обозначения рисунков – те же.

Разнообразие карт при повороте на 90° обусловлено тем, что при этом строки заменяются столбцами, а структура тех и других различается, поэтому и спектры получаются разными.

Зеркальная симметрия относительно горизонтальной оси абсолютных значений при повороте на 180° обусловлена тем, что строки остаются теми же самыми, только их первоначальный порядок сверху вниз заменяется на такой же порядок снизу вверх. Отсутствие симметрии знаков элементов спектров по симметричным строкам обусловлено обратным порядком прочтения строк при формировании спектров (в обоих случаях – слева направо), так что и знаки получаются другими.

8. Обобщенные характеристики карты

Можно полагать, что спектральная карта в общем случае характеризует бинарную карту, а также карту проводимости в целом. Однако наличие весьма большого количества элементов карты в сочетании с их значительным разнообразием по величине и по знаку затрудняет сравнение карт друг с

Полное суммирование по строкам дает постоянную составляющую по всей карте в целом.

Поворот на 180° всего лишь заменяет порядок следования строк на обратный, так что сумма первых элементов всех строк остается прежней.

При повороте на 90° строки заменяются столбцами, однако сумма первых элементов по этим новым строкам также дает постоянную составляющую по всей карте в целом.

Из равенства всех первых элементов на рис.7 можно сделать вывод, что при любом повороте карты постоянная составляющая суммы спектров по первому столбцу остается неизменной.

Рассмотрение приведенных на рис.7 сумм по остальным столбцам спектров показывает, что при повороте на 180° абсолютные значения элементов сумм сохраняются, однако часть знаков изменяются на противоположные. При повороте на 90° как абсолютные значения, так и знаки элементов сумм меняются.

Таким образом, суммирование столбцов карты с учетом знаков элементов спектров приводит лишь к одному четкому значению в первом столбце, отражающему постоянную составляющую для карты в целом.

Причина невозможности получения четкой информации о структуре элементов спектра, кроме первого, состоит в том, что изменение хотя бы одного поля в строке может привести к весьма сильному изменению спектра. Такое положение существенно отличается от случая гармонического анализа. Там небольшое изменение разлагаемой функции приводит к небольшому же изменению спектра.

При этом, например, если разлагается одиночный импульс, даже на конечном интервале времени, то гармонический анализ дает один и тот же спектр, независимо от того, где этот импульс находится, то есть он может находиться в любом месте интервала, а спектр получается одним и тем же.

В случае секвентного анализа при разложении того же импульса на том же интервале, спектр получается различным в зависимости от того, в каком

именно месте интервала импульс находится.

Поэтому добавление одного поля к строке бинарной карты можно рассматривать, как некоторый сдвиг исходного сигнала, что и приводит к сильному изменению спектра.

Более подробно вопрос о значительной трансформации спектра при незначительном изменении исходного сигнала авторы предполагают рассмотреть в отдельной работе.

10. Суммирование элементов по столбцу по модулю

Рассмотрим теперь другую возможность извлечения из карт обобщенной информации.

Будем суммировать элементы карты по каждому столбцу в отдельности, однако в отличие от предыдущего случая возьмем элементы спектра по модулю. Будем обозначать такие суммы символом $|C|$. Получаемые результаты для приведенных на рис.6 четырех карт представлены на рис.8.

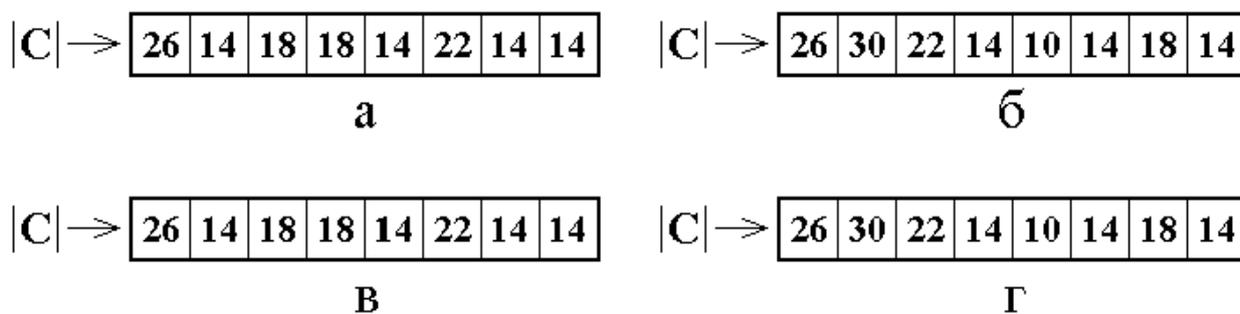


Рис.8. Суммы по столбцам модулей элементов спектральных карт, представленных на рис.6. Буквенные обозначения соответствуют таковым на рис.6.

Из рис.8 видно, что суммы, соответствующие повороту карты на 180° (то есть «а» и «в», а также «б» и «г») полностью совпадают. Однако суммы, соответствующие повороту на 90° (то есть приведенные в левом и правом столбцах рис.8), хотя и совпадают по некоторым элементам, но в целом различаются.

Таким образом, можно полагать, что суммирование по модулю позволяет получить определенную характеристику карты, не зависящую от поворота на 180° .

С другой стороны, поскольку поворот на 90° меняет сумму по модулю, то можно говорить, что карта обладает определенной анизотропией.

Для большей наглядности сравнения на рис.9 показаны суммы по модулю при двух различных ориентациях карты. В верхнем ряду приведены значения секвент, соответствующие столбцам карт. В следующих двух рядах приведены те же суммы, что и на рис.8 в левом и правом столбцах. В нижнем ряду приведены средние значения элементов сумм, соответствующих одинаковым секвентам.

$S \rightarrow$	0	1	2	3	4	5	6	7
$ C _1 \rightarrow$	26	14	18	18	14	22	14	14
$ C _2 \rightarrow$	26	30	22	14	10	14	18	14
$ C _S \rightarrow$	26	22	20	16	12	18	16	14

Рис.9. Суммы по модулю и их среднее при различных ориентациях карты.

S – значения секвент спектров;

$|C|_1$ – сумма в исходном положении карты;

$|C|_2$ – сумма при повороте на 90° ;

$|C|_S$ – средняя величина из обеих сумм.

Из рис.9 видно, что вторая и третья строки на рис.9 заметно различаются, то есть структура суммы по модулю обладает определенной анизотропией.

Степень анизотропии можно оценить, если учесть, что номер секвенты равен количеству пересечений нуля соответствующей функции Уолша. Полное

число пересечений равно сумме произведений значения каждого элемента на соответствующую секвенту:

$$S(|C|) = \sum_{n=0}^7 |C|_n \cdot S_n, \quad (4)$$

где n – номер соответствующего элемента, равный номеру секвенты. Вычисляя эти суммы в соответствии с данными рис.9, получаем: $S(|C_1|) = 452$, $S(|C_2|) = 432$. Как видим, полученные суммы отличаются друг от друга в довольно небольшой степени. Вводя определение коэффициента анизотропии как отношение меньшего значения к большему:

$$K_a = \frac{S(|C_2|)}{S(|C_1|)}, \quad (5)$$

получаем: $K_a = 0,9558$. То есть количество пересечений нуля при повороте карты на 90° меняется менее чем на 5%.

Таким образом, можно полагать, что набор сумм элементов столбцов карты по модулю, а еще лучше среднее из таких наборов при повороте карты на 90° , в совокупности с общим числом пересечений, является достаточно объективной характеристикой карты в целом, позволяющей выполнить сопоставление свойств данной карты с полученными тем же способом свойствами других карт.

Замечание. Проведенное рассмотрение выполнено при повороте карты на углы, кратные 90 градусам. Поскольку карта жестко связана с исходным образцом, то поворот карты соответствует повороту образца на те же углы. Представляет интерес выяснить, будет ли сохраняться постоянная составляющая, а также обобщенные характеристики карты при повороте образца на любой произвольный угол. Для такой проверки следует снять серию бинарных карт при различных поворотах квадратной сетки, налагаемой на

исходную карту проводимости образца. Реализацию такого исследования авторы оставляют на будущее в качестве отдельной задачи.

Замечание. Следует заметить, что приведенные здесь два способа получения обобщенной информации из спектральных карт, по-видимому, не являются единственными. То есть могут быть другие способы, дающие более информативные результаты. В рамках настоящей работы авторы ограничиваются двумя описанными способами, а поиск других способов оставляют в качестве возможной задачи для дальнейшего исследования.

11. Соотношение структуры спектров с концентрацией углерода

Рассмотрим теперь связь получаемых спектров с реальными параметрами образцов, в первую очередь с концентрацией углерода.

Обратимся к таблице №3, где приведены суммы по столбцам коэффициентов разложения строк бинарной карты для образцов с различной концентрацией. Суммы усреднены для двух ориентаций карты, различающихся на 90° . Концентрация углерода по образцам увеличивается сверху вниз. В первом столбце таблицы приведены номера образцов. Во втором и всех последующих – коэффициенты спектров, соответствующих порядковым номерам секвент S .

Таблица №3. Суммы по столбцам коэффициентов разложения строк бинарной карты.

№ обр.	$S = 0$	$S = 1$	$S = 2$	$S = 3$	$S = 4$	$S = 5$	$S = 6$	$S = 7$
1	46	4	-8	14	-4	2	2	4
2	44	2	10	-2	2	-6	4	0
3	42	-2	4	8	-8	0	0	6
4	4	10	14	-4	2	-8	0	6
5	-26	4	2	0	-2	-4	2	0
6	-30	2	-14	-2	-10	6	-2	2
7	-58	0	12	0	4	0	4	0

Из таблицы видно, что четкая закономерность прослеживается только по второму столбцу, соответствующему секвенте $S = 0$, то есть постоянной составляющей спектра. Поэтому на данном этапе уделим основное внимание именно этому столбцу.

Прежде всего отметим, что, как можно видеть из рис.2, количество черных клеток, то есть содержание углерода, от образца №1 до образца №7 постоянно растет. Более подробной иллюстрацией такому росту для образцов №1-№7 является таблица №4, где в третьем и четвертом столбцах приведены абсолютные (NB-8) и нормированные, то есть разделенные на 64 (NBN-8) количества черных клеток на картах размером 8x8 полей. Там же в столбцах 5 и 6 для справки приведены такие же данные для карт размером 20x20 полей (по данным работы [50]). Видно, что эти значения довольно близки к таковым для карт 8x8, то есть как те, так и другие с повышением концентрации углерода монотонно увеличиваются.

Таблица №4. Абсолютные и нормированные количества черных клеток на картах 8x8 и 20x20 мкм.

№ обр.	C_s		NB-8	NBN-8	NB-20	NBN-20
1	0,14		2	0,031	11	0,027
2	0,31		3	0,042	35	0,088
3	0,38		11	0,172	82	0,205
4	0,55		30	0,469	166	0,415
5	0,65		45	0,703	255	0,637
6	0,81		52	0,812	313	0,782
7	0,98		62	0,969	392	0,980

Теперь обратимся к таблице №5, где приведена плоскостная концентрация углерода и значения суммарной постоянной составляющей спектров на картах 8x8 для разных образцов.

Таблица №5. Плоскостная концентрация углерода и значения суммарной постоянной составляющей спектров для разных образцов.

№ обр.	C_s	$S = 0$	SI	SP	SN
1	0,14	46	-46	18	0,14
2	0,31	44	-44	20	0,16
3	0,38	42	-42	22	0,17
4	0,55	4	-4	60	0,53
5	0,65	-26	26	90	0,70
6	0,81	-30	30	94	0,73
7	0,98	-58	58	122	0,95

Здесь в первом столбце приведены номера образцов, во втором – нормированные значения плоскостной концентрации, в третьем – значения постоянной составляющей, соответствующей $S = 0$. Значения SI, SP и SN объясняются далее.

Из таблицы видно, что по мере увеличения номера образца, то есть увеличения концентрации, коэффициент спектра все время монотонно уменьшается. Для образцов с №1 по №4 он положителен, после чего для образцов с №5 по №7 становится отрицательным. При этом в обе стороны от образца №4 абсолютная величина этого коэффициента увеличивается. Такое увеличение соответствует увеличению постоянной составляющей спектра, то есть количества клеток того или другого знака на бинарной карте.

В то же время, спектральные функции не различают, какого цвета (или знака) клетки присутствуют в данной строке, а просто отмечают конфигурацию строки в целом, безотносительно к тому, является ли данная конфигурация положительной или отрицательной (так как отрицательная является зеркальным относительно нуля отражением положительной).

Таким образом, когда количество черных клеток меньше количества белых, постоянная (при $S = 0$) составляющая спектральной функции реагирует

на белые клетки, то есть эта составляющая становится тем больше, чем больше количество белых клеток и соответственно меньше количество черных клеток.

Поэтому по мере увеличения числа черных клеток и соответствующего уменьшения белых (то есть по ходу от образца №1 к образцу №4) постоянная составляющая спектра уменьшается, как это и видно из третьего столбца таблицы №5.

Когда же число черных клеток становится больше числа белых (то есть от образца №5 до образца №7) ситуация меняется на обратную, так что теперь спектральная функция выделяет постоянную составляющую уже не по белым, а по черным клеткам, в результате чего меняется ее знак, но абсолютная величина продолжает расти, так как число черных клеток увеличивается. Такое изменение знака и рост абсолютной величины постоянной составляющей и наблюдается в третьем столбце таблицы №5.

Итак, для спектральной функции безразлично, какого знака клетки участвуют в ее формировании. При замене клеток в данной строке с черных на белые и с белых на черные спектральная функция лишь меняет знак, оставаясь той же самой. Таким образом, для образцов с №1 по №4 спектры отражают содержание черных клеток, а с №5 по №7 – белых.

Поэтому в области концентраций, где число черных клеток меньше числа белых (то есть для образцов №1-№4), чтобы получить спектр относительно именно черных клеток, надо компоненту спектра, получаемую из разложения данной строки, зеркально отразить относительно нуля (то есть изменить положительный знак на отрицательный).

В области концентраций, где число черных клеток преобладает над числом белых (то есть для образцов №5-№7), надо также изменить знак с отрицательного на положительный, Здесь, хотя и учитываются именно черные клетки, но спектральная функция с $S = 0$ отрицательна, поэтому и постоянная составляющая получилась отрицательной, то есть, чтобы сделать ее значение положительным, надо тоже изменить знак.

Таким образом, по всему третьему столбцу таблицы №5 надо изменить знаки на обратные. Полученные таким образом значения SI приведены в четвертом столбце той же таблицы.

Набор получаемых таким образом значений постоянной составляющей центрирован относительно своего нулевого значения, соответствующего равенству количества черных и белых клеток. Однако концентрация отсчитывается от нуля, то есть от того значения, где число черных клеток равно нулю. Поэтому центр набора полученных значений постоянной составляющей надо сдвинуть вниз так, чтобы эти значения отсчитывались от нуля.

Всего карта 8x8 содержит восемь строк, причем максимальное значение любого коэффициента спектра равно восьми. Считая восемь значений по каждой строке для восьми строк, получаем максимальную сумму по первому столбцу карты равной 64. То есть центрированные значения постоянной составляющей заключены в интервале от -64 до $+64$.

Для сравнения с концентрацией, где центровка отсутствует, надо привести начало отсчета значений постоянной составляющей не к -64 , а к нулю.

Таким образом, значения SI, приведенные в четвертом столбце таблицы №5, чтобы они начинались от нуля, следует сдвинуть вверх на эту величину, то есть ко всем им надо прибавить число 64. Получаемые в результате значения SP приведены в пятом столбце таблицы.

В шестом столбце под знаком SN приведены те же значения, разделенные на 128 (длина всего интервала значений постоянной составляющей от -64 до $+64$), то есть значения SP, нормированные на единицу.

Из сравнения второго и последнего столбцов таблицы №5 можно видеть, что значения SN, получаемые из анализа спектров бинарной карты, довольно близко соответствуют значениям плоскостной проводимости C_s , полученным методом экспресс-анализа.

Для более подробного выяснения степени соответствия, обратимся к рис.10, где показана зависимость значений постоянной составляющей спектра,

получаемой по картам проводимости размером 8x8 мкм от интегральной плоскостной концентрации, получаемой методом экспресс-анализа. На этом рисунке точки соответствуют нормированным значениям постоянной составляющей SN, приведенным в шестом столбце таблицы №5. Сплошная линия 1 – приближение этих точек по методу наименьших квадратов, соответствующее полиному четвертой степени вида:

$$y = 0,0741 x^4 - 1,5775 x^3 + 2,5746 x^2 - 0,1256 x + 0,0278. \quad (6)$$

Точечная линия 2 соответствует плоскостной концентрации, получаемой методом экспресс-анализа, то есть представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом, равным единице.

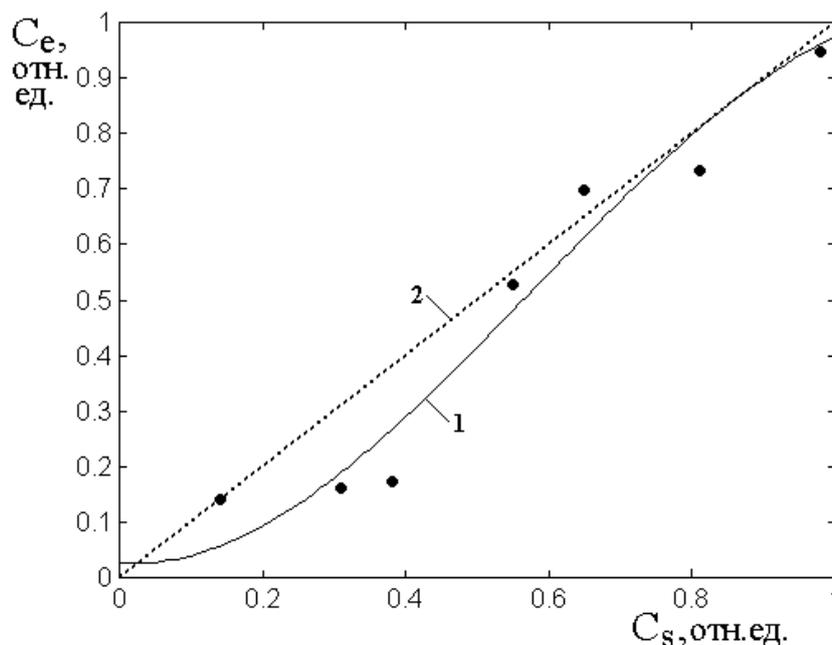


Рис.10. Зависимость значений постоянной составляющей спектра, получаемой по картам проводимости от плоскостной концентрации, получаемой методом экспресс-анализа. Площадь карты – 8x8 мкм. Точки – экспериментальные значения постоянной составляющей спектра по картам для разных образцов.

1 – полином (6), соответствующий постоянной составляющей спектра;
2 – концентрация, получаемая методом экспресс-анализа.

Из рисунка можно видеть, что экспериментальные точки и особенно приближающий полином 1 довольно близко соответствуют опорной зависимости 2. При этом соответствие при концентрации больше 0,6

практически полное (отличие составляет единицы процентов), а при концентрации от нуля до 0,6 постоянная составляющая дает значения, несколько заниженные относительно эталона. Причины подобного занижения и способ его преодоления впервые были отмечены в работе [48] в ходе анализа бинарной карты по методу цепей. В этой работе было показано, что введение компенсирующей поправки позволяет повысить точность определения концентрации во всем диапазоне ее изменения до величины менее 10%.

Таким образом, можно сделать вывод, что анализ постоянной составляющей спектра при компенсации упомянутого занижения может служить мерой или способом измерения локальной концентрации углерода с точностью не хуже 10%.

12. Соотношение структуры спектров с другими параметрами образцов

Рассмотрим теперь связь получаемых спектров с другими реальными параметрами образцов. Будем анализировать суммы не коэффициентов как таковых, а суммы абсолютных величин, то есть модулей этих коэффициентов.

Таблица №6. Суммы по столбцам абсолютных величин коэффициентов разложения строк бинарной карты.

№обр.	C_s	$S = 0$	$S = 1$	$S = 2$	$S = 3$	$S = 4$	$S = 5$	$S = 6$	$S = 7$
1	0,14	60	4	4	4	2	2	2	2
2	0,31	58	6	6	6	6	6	6	6
3	0,38	42	8	10	14	16	14	10	10
4	0,55	22	26	32	28	12	16	8	12
5	0,65	26	22	16	20	24	18	14	16
6	0,81	46	16	14	16	4	4	4	4
7	0,98	60	2	2	4	4	2	2	4

Обратимся к таблице №6, где приведены суммы по столбцам абсолютных значений коэффициентов разложения строк бинарной карты 8x8 для образцов с различной концентрацией. Суммы усреднены для двух ориентаций карты,

различающихся на 90° . Концентрация углерода по образцам увеличивается сверху вниз. В первом столбце таблицы приведены номера образцов. Во втором приведены значения плоскостной концентрации, полученные методом экспресс-анализа. Эти значения будут использоваться далее в качестве опорных. В третьем столбце и всех последующих – суммы модулей коэффициентов спектров, соответствующих порядковым номерам секвент S .

Можно полагать, что в этой таблице содержится информация, относящаяся к различным параметрам образцов, поэтому рассмотрим их по отдельности.

13. Концентрация углерода

Прежде всего обратим внимание на третий столбец, соответствующий значению $S = 0$, то есть постоянной составляющей спектра. Выполним сравнение содержащихся здесь значений с величиной концентрации C_S .

Исходя из соображений, аналогичных приведенным в разделе №11, у коэффициентов для образцов с №1 по №4 следует изменить знак, после чего по всему столбцу прибавить к коэффициентам число 64 и разделить полученную сумму на 128.

Графическое изображение получающихся значений представлено на рис.11, где показана зависимость нормированных значений сумм постоянных составляющих спектра по модулю, от плоскостной концентрации, полученной методом экспресс-анализа. Экспериментальные точки приближены полиномом следующего вида:

$$y = -5,0206 x^4 + 7,1121 x^3 - 1,1842 x^2 + 0,0597 x + 0,0071. \quad (7)$$

Точечная линия 2 соответствует плоскостной концентрации, получаемой методом экспресс-анализа, то есть представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом равным единице.

Из рисунка можно видеть, что общий характер кривых аналогичен таковому, приведенному на рис.10. Здесь также, начиная с концентраций 0,6 отн.ед., точки и полином 1 довольно близко ложатся на опорную кривую 2 (с точностью порядка 5%). В области ниже этих значений концентрации также

наблюдается занижение получаемых данных относительно опорных. Можно видеть, что здесь величина занижения примерно раза в полтора превышает таковую, приведенную на рис.10 (то есть ординаты приведенного здесь полинома примерно во столько раз лежат ниже ординат полинома на рис.10). В остальном никаких новых особенностей не наблюдается.

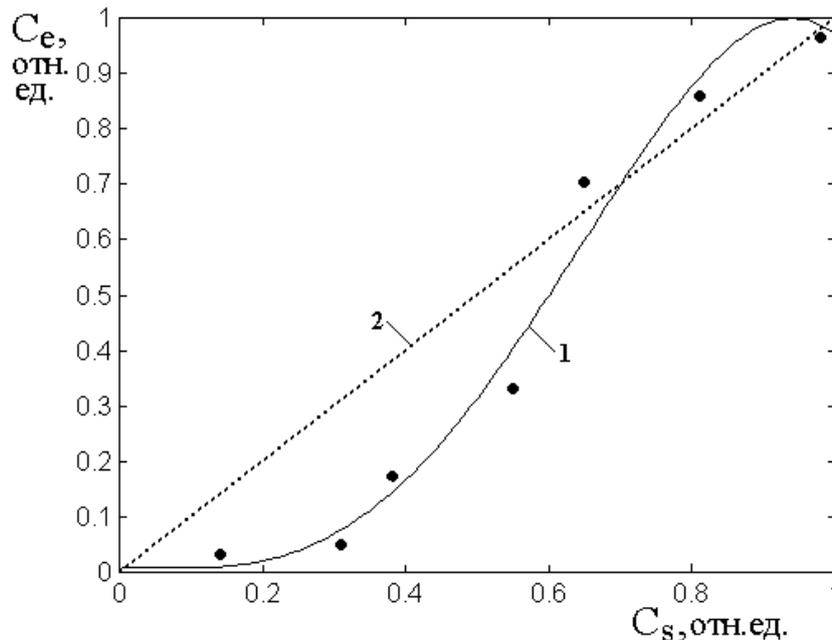


Рис.11. Зависимость значений сумм постоянных составляющих спектра по модулю, от плоскостной концентрации, получаемой методом экспресс-анализа. Площадь карты – 8x8 мкм. Точки – экспериментальные значения, полученные из данных третьего столбца таблицы №6 (при $S = 0$).
1 – полином (7), соответствующий постоянной составляющей спектра;
2 – концентрация, получаемая методом экспресс-анализа.

Таким образом, можно сделать вывод, что анализ сумм модулей спектров при значении $S = 0$ с учетом компенсации занижения в начальной области позволяет оценить концентрацию с точностью, близкой к 10%, однако все же несколько меньшей, чем анализ сумм подобных коэффициентов с учетом их знака (раздел №11).

14. Дробность структуры

Рассмотрим теперь, в какой степени данные, приведенные в таблице №6, отражают дробность структуры распределения углерода по площади карты.

В настоящей работе секвентный анализ проводится на основе первых восьми функций Уолша, определенных на отрезке, длина которого разбита на восемь участков единичной длины. При этом каждая функция Уолша характеризуется числом пересечений нуля, то есть своей секвентой. В данном случае число пересечений меняется от нуля до семи. Спектр разложения одной строки бинарной карты содержит восемь функций, так что полное число пересечений для всего спектра на одной строке P_k равно:

$$P_k = \sum_{n=0}^8 A_{kn} S_{kn}, \quad (8)$$

где n – номер элемента строки, A_n – элемент строки, имеющий номер n , S_n – соответствующая секвента.

На полной карте 8x8 выполняется суммирование по столбцам, каждый из которых содержит 8 строк, поэтому полное число пересечений по всей карте равно:

$$P_m = \sum_{k=1}^8 P_k = \sum_{k=1}^8 \sum_{n=0}^7 A_{kn} S_{kn}, \quad (9)$$

где m – номер карты или образца.

В качестве иллюстрации приведем получение суммы пересечений по всей карте для образца №3 (суммы модулей коэффициентов для этого образца приведены в соответствующей строке таблицы №6):

$$P_3 = 42 \cdot 0 + 8 \cdot 1 + 10 \cdot 2 + 14 \cdot 3 + 16 \cdot 4 + 14 \cdot 5 + 10 \cdot 6 + 10 \cdot 7 = 348. \quad (10)$$

Здесь каждое слагаемое представляет собой произведение суммы модулей коэффициентов по столбцу на номер соответствующей секвенты.

Чтобы получить среднее количество пересечений по одной строке, надо полное число пересечений по всей карте разделить на число строк, то есть на восемь. Поскольку в формировании каждой строки участвует восемь функций, то для получения среднего числа пересечений, приходящегося на одну функцию, надо полученное значение еще раз разделить на восемь. Таким

образом, для получения нормированного значения пересечений на одну функцию P_e надо полное значение P_m разделить на $8 \times 8 = 64$, то есть:

$$P_e = \frac{1}{64} \sum_{k=1}^8 \sum_{n=0}^7 A_{kn} S_{kn}. \quad (11)$$

Полученное таким образом значение характеризует разбиение пересечениями полного участка длины строки исходной карты проводимости.

Будем полагать, что пересечения по длине строки распределены равномерно. При этом число частей, на которые разбивается строка, превышает на единицу число пересечений (то есть одно пересечение разбивает строку на две части, два – на три и так далее). Разделяя длину строки на число частей, получаем характерный размер одной части:

$$D_e = \frac{L}{P_e + 1}, \quad (12)$$

где L – длина строки карты, в настоящей работе равная 8 мкм.

Можно полагать, что этот размер определяет длину участка строки, состоящего из одинаковых элементов, то есть однородных участков распределения углерода или кварца.

Таким образом, при малом значении D_e строка состоит из малых однородных участков и имеет дробный характер, при большом – из больших и характер ее более слитный. То есть величину D_e можно рассматривать как более или менее объективную характеристику дробности структуры карты в целом.

Рассмотрим теперь перечисленные параметры для всех образцов, для чего обратимся к таблице №7.

Здесь в первом столбце приведены номера образцов, во втором – соответствующая плоскостная концентрация C_S , в третьем – полное количество пересечений нуля P_m , в четвертом – нормированное на 64 количество пересечений на одной строке P_e , в пятом – характерный размер D_e в микронах.

Таблица №7. Параметры, характеризующие дробность структуры образцов.

№ обр.	C_S	P_m	P_e	D_e (мкм)	D_p	D_{ps}
1	0,14	68	1,0625	3,8788	-3,8788	0,1212
2	0,31	168	2,6250	2,2069	-2,2069	1,7931
3	0,38	348	5,4375	1,2427	-1,2427	2,7573
4	0,55	434	6,7812	1,0281	-1,0281	2,9719
5	0,65	496	7,7500	0,9143	0,9143	4,9143
6	0,81	180	2,8125	2,0984	2,0984	6,0984
7	0,98	84	1,3125	3,4595	3,4595	7,4595

Поскольку функции Уолша не различают цветов карты, то полученные значения D_e отражают длину непрерывного участка вне зависимости от того, составлен ли этот участок из черных или белых клеток. То есть величина D_e тем больше, чем протяженность однородного участка больше, независимо от того, черный этот участок или белый.

Однако для образцов №1-№4 черные клетки занимают меньше места, чем белые, так что здесь D_e определяет длину непрерывных участков из белых клеток. Для образцов №5-№7 черные клетки занимают больше места, чем белые, так что в этом случае D_e определяет длину участков из черных клеток. Поскольку сумма длин участков того и другого цвета на одной строке всегда одна и та же и равна длине строки, то чтобы величина D_e для образцов №1-№4 отражала также длину черных участков, для этих образцов знаки величин D_e надо изменить на обратные. При этом знаки величин D_e для образцов №5-№7 остаются теми же самыми. Полученные значения D_p приведены в шестом столбце таблицы.

Поскольку длина черных участков должна отсчитываться от нуля, то центр полученных значений D_p надо сместить вниз на четыре единицы. Полученные значения $D_{ps} = D_p + 4$ приведены в седьмом столбце таблицы.

Графическая интерпретация полученных зависимостей приведена на рис.12.

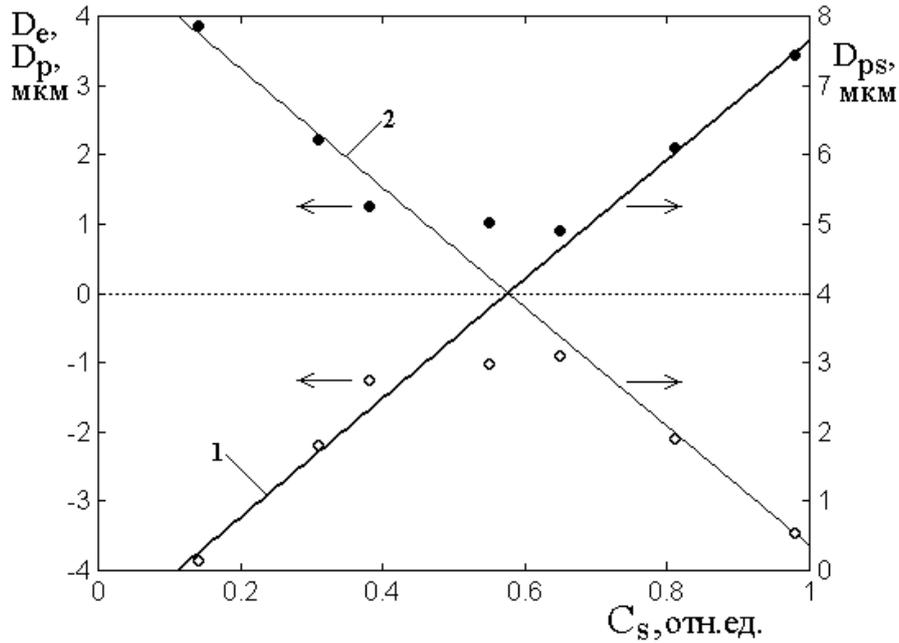


Рис.12. Зависимости величин D_e , D_p и D_{ps} от плоскостной концентрации C_s .
Значения точек и кривых приведены в тексте.

На этом рисунке сплошные точки соответствуют D_e , их значения отсчитываются по левой шкале. Открытые точки (кружки) соответствуют величине D_e с обратным знаком, их значения также отсчитываются по левой шкале. Значения D_p при концентрации меньше 0,6 отн.ед. соответствуют открытым точкам, значения которых отсчитываются по левой шкале, а при концентрации больше 0,6 отн.ед. соответствуют сплошным точкам, значения которых также отсчитываются по левой шкале. Значения D_{ps} изображаются теми же точками, что и D_p , однако теперь их величины отсчитываются по правой шкале.

Значения D_{ps} , соответствующие характерным размерам черных участков, приближены кривой 1, построенной по методу наименьших квадратов в соответствии с полиномом следующего вида:

$$y = 8,6035 x - 0,9642, \quad (13)$$

где отсчет по вертикали осуществляется по правой шкале. Таким образом, кривая 1 представляет собой прямую линию.

Характерные размеры белых участков получаются как разность между полной длиной строки и характерным размером черных участков, то есть равны $8 - D_{ps}$ и изображаются прямой 2, соответствующей полиному:

$$y = -8,6035x + 0,9642, \quad (14)$$

где отсчет по вертикали осуществляется также по правой шкале.

Таким образом, характерный размер черных участков, то есть соответствующих углероду, по мере увеличения плоскостной концентрации также увеличивается по линейному закону, а характерный размер белых участков, соответствующих кварцу, при таком же увеличении концентрации уменьшается по такому же линейному закону, так что сумма длин тех и других участков по мере изменения концентрации остается постоянной, равной длине строки карты.

В заключение настоящего раздела следует отметить важность определения дробности структуры. Так, знание характерного размера углеродных участков дает возможность интерпретировать структуру шунгита на основе моделей, имеющих периодический решетчатый характер («кубики с перколяцией», «песок с жидкостью» и другие) [23-стр.64-75]. В этом случае периодичность распределения проводящей фазы позволяет использовать сравнительно простой математический аппарат более или менее детерминированного характера, не прибегая к значительно более сложным вероятностным методам анализа хаотической структуры.

15. Проводимость

Обратимся еще раз к суммам по столбцам абсолютных величин коэффициентов разложения строк бинарной карты, представленных в таблице №6.

В разделе №11 показано, что первый коэффициент разложения, соответствующий $S = 0$, характеризует концентрацию углерода. Можно полагать, что остальные коэффициенты, соответствующие $S = 1, 2, \dots, 7$, характеризуют другие параметры материала, в первую очередь его

интегральную проводимость, так что теперь обратим главное внимание именно на эти коэффициенты.

Из таблицы №6 можно видеть, что при малой или большой концентрации (образцы №1, №2, №7) последовательность сумм по каждому образцу содержит только малые величины, меняющиеся от 2 до 6, причем они спадают от значения, соответствующего $S = 1$ (первый столбец таблицы) весьма быстро, (например, для образца №1 суммы сразу падают с 60 до 4).

В то же время, при средней концентрации (образцы №3-№6) суммы достигают довольно значительных величин (20-30 и более), причем спадают по мере увеличения параметра S довольно медленно (а для образца №4 даже сначала немного возрастают – с 22 до 26 и 32 и только после этого спадают).

Поскольку большие значения параметра S отражают более высокую дробность структуры, то можно полагать, что в образцах №1, №2, №7 структура является более слитной, а в образцах №3-№6 более дробной.

Поскольку спектральные функции не различают цвета клеток, то для образцов №1-№4 они отражают черные клетки, а для образцов №5-№7 – белые. Чтобы сосредоточить внимание только на черных клетках, надо из полного возможного числа клеток вычесть число белых. Всего в карте 8 строк, то есть при суммировании по столбцу складываются 8 коэффициентов. Абсолютная величина каждого коэффициента может меняться от 0 до 8. То есть максимальное число суммы по каждому элементу равняется 64. Поскольку это число равно сумме белых и черных клеток, а для образцов №5-№7 спектральные функции отражают количество белых клеток, то чтобы получить число черных клеток, надо из 64 вычесть число белых клеток. Таким образом, чтобы вся таблица №6 характеризовала только черные клетки, надо числа этой таблицы, относящиеся к образцам №1-№7, вычесть из полного числа клеток, то есть из 64.

Получаемые таким путем значения для S от 1 до 7 приведены в таблице №8.

Таблица №8. Приведенные к черным клеткам суммы по столбцам абсолютных величин коэффициентов разложения строк бинарной карты.

№ обр.	C_S	$S = 1$	$S = 2$	$S = 3$	$S = 4$	$S = 5$	$S = 6$	$S = 7$
1	0,14	4	4	4	2	2	2	2
2	0,31	6	6	6	6	6	6	6
3	0,38	8	10	14	16	14	10	10
4	0,55	26	32	28	12	16	8	12
5	0,65	42	48	44	40	46	50	48
6	0,81	48	50	48	60	60	60	60
7	0,98	62	62	60	60	62	62	60

Из этой таблицы можно видеть, что по мере увеличения концентрации доля черных клеток при всех значениях параметра S всегда возрастает. При этом характер изменения коэффициентов по каждой строке (то есть для каждого образца) примерно одинаков. Поэтому в качестве рабочей характеристики примем среднее арифметическое этих коэффициентов по каждому образцу. Полученные усредненные значения представлены в таблице №9.

Таблица №9. Усредненные значения коэффициентов разложения и их нормированные величины.

№ обр.	C_S	G_S , абс.ед.	G_S , отн.ед.
1	0,14	$2,86 \pm 0,99$	$0,045 \pm 0,016$
2	0,31	$6,00 \pm 0,00$	$0,094 \pm 0,000$
3	0,38	$11,71 \pm 2,71$	$0,183 \pm 0,042$
4	0,55	$19,14 \pm 8,68$	$0,299 \pm 0,136$
5	0,65	$45,43 \pm 3,33$	$0,710 \pm 0,052$
6	0,81	$55,14 \pm 5,64$	$0,861 \pm 0,088$
7	0,98	$61,14 \pm 0,99$	$0,955 \pm 0,016$

В первом и втором столбцах таблицы приведены номера образцов и соответствующие их плоскостные концентрации. В третьем столбце приведены усредненные значения коэффициентов разложения в абсолютных единицах (то есть полученные путем извлечения среднего из соответствующей строки таблицы №8), а также средние квадратичные отклонения при усреднении по строке. В четвертом столбце приведены те же значения с квадратичными отклонениями, нормированные на максимальное значение коэффициента, то есть разделенные на 64.

На рис.13 построена зависимость нормированных значений усредненных коэффициентов разложения, представленных в четвертом столбце таблицы №9, Точки приближены полиномом следующего вида:

$$y = -2,5537 x^3 + 4,4392 x^2 - 0,9261 x + 0,0519. \quad (15)$$

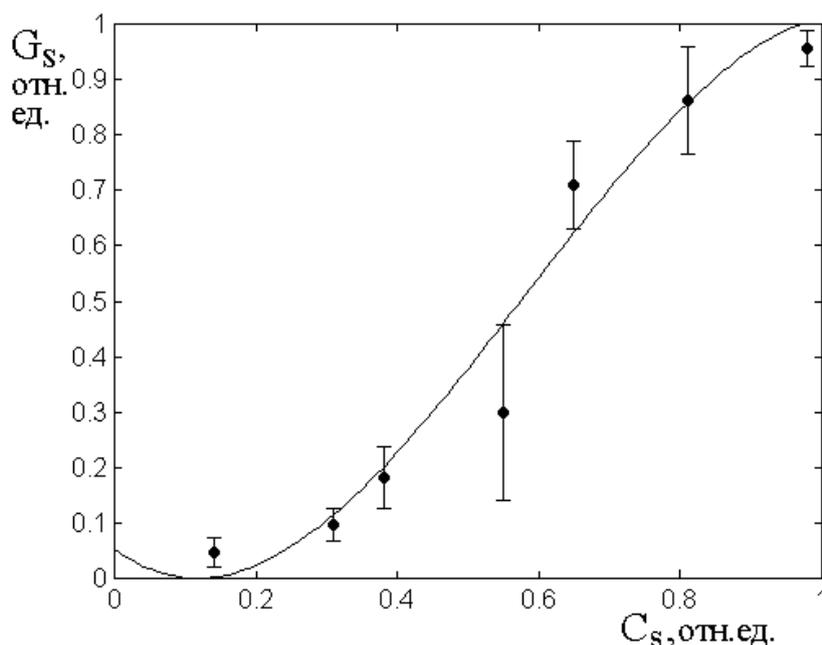


Рис.13. Зависимость нормированных коэффициентов разложения от плоскостной концентрации. Точки построены по последнему столбцу таблицы №9. Сплошная кривая построена по формуле (15).

Из рисунка видно, что нормированные коэффициенты по мере увеличения концентрации также увеличиваются. Такой рост отражает увеличение количества черных клеток по мере увеличения концентрации

углерода. Однако, в отличие от зависимости, представленной на рис.10 (точечная кривая 2), здесь рост не является линейным ни в каком интервале изменения концентрации, то есть сначала рост является довольно медленным, а затем плавно ускоряется.

Замечание. Заметим, что в области высоких концентраций (порядка 0,9 отн.ед.) рост несколько замедляется, однако такое замедление происходит на уровне G_S , близком к единице, так что на данном этапе рассмотрения особенного внимания на него обращать не будем.

В работе [50-рис.2] показано, что такое поведение в зависимости от концентрации, то есть монотонно ускоряющийся рост, свойственно интегральной проводимости материала. Поэтому проверим, в какой мере полученная здесь зависимость соответствует таковой для проводимости, для чего воспользуемся данными работы [50]. В таблице №10 приведены значения интегральной проводимости для рассматриваемых здесь образцов, построенные по данным этой работы.

Таблица №10. Нормированная интегральная проводимость при различной концентрации углерода (по данным работы [50]).

№ обр.	C_S	σ_S , отн.ед.
1	0,14	$0,0268 \pm 0,0227$
2	0,31	$0,0608 \pm 0,0397$
3	0,38	$0,1370 \pm 0,0504$
4	0,55	$0,1741 \pm 0,0242$
5	0,65	$0,1796 \pm 0,0708$
6	0,81	$0,5386 \pm 0,0303$
7	0,98	$1,0000 \pm 0,0000$

На рис.14 приведена зависимость интегральной проводимости от плоскостной концентрации углерода, построенная по таблице №10. Точки приближены полиномом следующего вида:

$$y = 1,5759 x^2 - 0,6425 x + 0,0662. \quad (16)$$

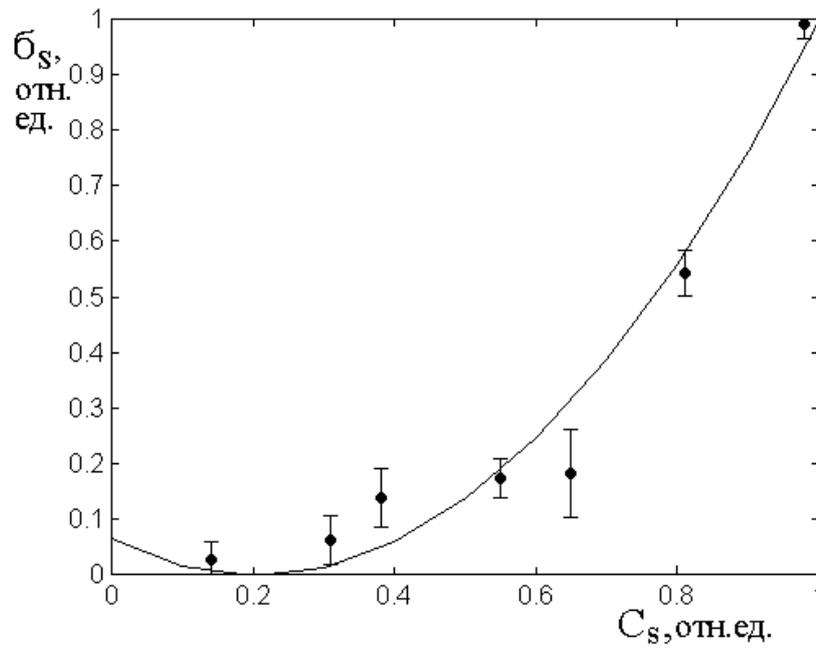


Рис.14. Зависимость интегральной проводимости от концентрации углерода по данным работы [50]. Точки построены по последнему столбцу таблицы №10.

Сплошная кривая построена по формуле (16).

Можно видеть, что здесь для приближения экспериментальных точек достаточно полинома всего второй степени, тогда как на рис.13 понадобился полином третьей степени, что говорит об определенном различии физических закономерностей рассматриваемых явлений в этих двух случаях.

Тем не менее, в обоих случаях зависимости по мере увеличения концентрации имеют ускоряющийся вид. Поэтому представляет интерес сравнить, в какой степени они подходят друг к другу. Для такого сравнения обратимся к рис.15, где показаны зависимости полиномов (15) и (16) от концентрации углерода. Полином 1 соответствует формуле (15) (сплошная кривая на рис.13). Полиномы 2-5 соответствуют последовательному сдвигу полинома (15) по горизонтальной оси направо с шагом 0,1 отн.ед.

Утолщенная сплошная линия – полином, построенный по формуле:

$$y_1 = 1,5759 x^2 - 0,6425 x + 0,0662, \quad (17)$$

совпадающей с формулой (16). Эта линия соответствует сплошной кривой на рис.14.

Можно видеть, что по мере увеличения сдвига полином (15) сначала приближается к полиному по формуле (17), а затем оставляет его несколько позади. Тем не менее, наклон всех полиномов 1-5 (то есть производная) практически совпадает с наклоном полинома (17), так что, подобрав оптимальное значение сдвига по горизонтальной оси, можно полином (15) уложить почти точно на полином (17). Такой подбор приводит к утолщенной пунктирной линии, построенной по формуле

$$y_2 = -2,5537(x - \varepsilon)^3 + 4,4392(x - \varepsilon)^2 - 0,9261(x - \varepsilon) + 0,0519, \quad (18)$$

где $\varepsilon = 0,1844$ отн.ед., то есть эта формула совпадает с (15) с учетом сдвига по горизонтальной оси на $0,1844$ отн.ед., то есть поместив начало его отсчета (соответствующего значению $x = 0$) в точку, на горизонтальной оси рис.15 отмеченную стрелкой.

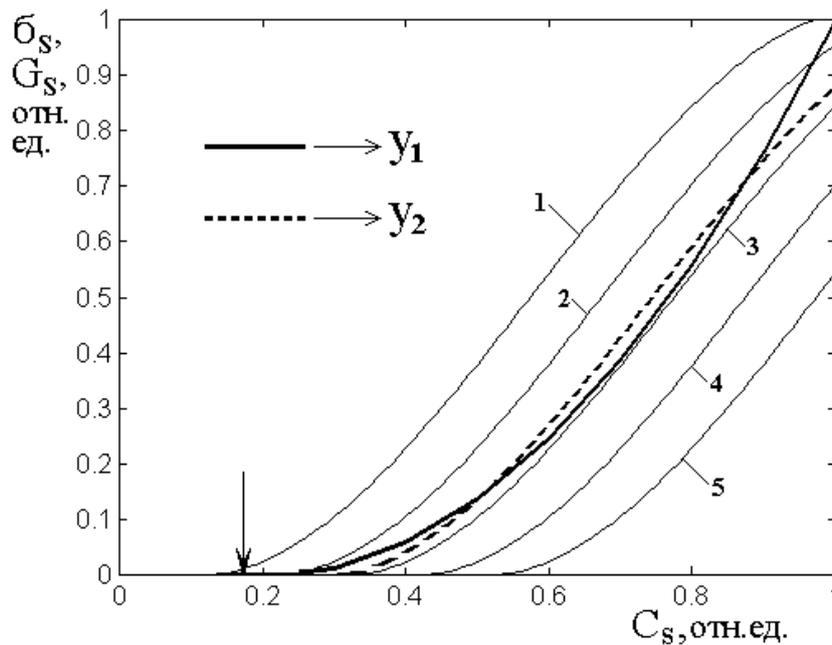


Рис.15. Зависимости полиномов (15) и (16) от концентрации углерода. Пояснение построения и нумерации кривых приведены в тексте.

Из рисунка можно видеть, что утолщенная пунктирная линия совпадает с утолщенной сплошной на всем протяжении последней с точностью не хуже

10%. Важным обстоятельством здесь является независимость величины сдвига от концентрации, то есть он остается одним и тем же для всех образцов.

Таким образом, зависимость нормированных значений усредненных коэффициентов разложения от плоскостной концентрации с учетом сдвига по горизонтальной оси позволяет определить зависимость интегральной проводимости образца от той же концентрации с точностью не хуже 10%.

16. Некоторые практические рекомендации

Подводя итоги настоящей работе, приведем следующие из нее некоторые практические рекомендации.

Предложенный метод секвентного анализа карт проводимости можно достаточно эффективно использовать для измерения параметров шунгита.

Прежде всего следует отметить концентрацию углерода, которая может быть найдена по первому коэффициенту разложения (при $S = 0$), соответствующему постоянной составляющей спектра (разделы №11 и №13). Далее, следуя данным раздела №14, по следующим коэффициентам разложения (при S от 1 до 7) можно определить дробность структуры, то есть характерный размер углеродного образования, что дает возможность интерпретировать структуру шунгита на основе моделей, имеющих периодический решетчатый характер («кубики с перколяцией», «песок с жидкостью» и другие).

Если известна концентрация углерода, то с помощью кривой, приведенной на рис.14, можно определить проводимость образца. В таком случае эту кривую следует рассматривать как калибровочную.

В общем случае, если концентрация углерода и проводимость образца заранее не известны, но известна его бинарная карта, то проведя секвентный анализ этой карты, по ней можно определить нормированное значение усредненного по секвентам от 1 до 7 коэффициента разложения (раздел №15, таблица №9). Зная такой коэффициент, по кривой, приведенной на рис.13 можно найти концентрацию, после чего с помощью кривой, приведенной на рис.14, по найденной концентрации определить проводимость.

Приведем еще некоторые общие соображения, касающиеся методики исследований реальных образцов. Так, проведенное рассмотрение выполнено на основе локализации участка карты размерами 8 на 8 мкм с шагом дискретизации равным 1 мкм. Такое деление позволило использовать восемь функций Уолша с минимальным шагом также равным 1 мкм. При этом, если реальное распределение углерода по карте содержит участки длиной меньше 1 мкм, то использованные функции Уолша такие участка просто «не заметят». С другой стороны, если распределение углерода содержит однородные области, размер которых значительно превышает 1 мкм, то функции Уолша могут принять такие участки за постоянную составляющую и их реальные размеры по большим областям карты также «не заметят». Таким образом, чтобы учесть максимальное разнообразие распределения углерода следует выбирать размер локальной карты таким, чтобы на нем помещалось несколько участков того и другого знака. То есть для крупнодисперсной структуры следует размер карты увеличивать, а для мелкодисперсной соответственно уменьшать. При сильно выраженной неоднородности структуры, то есть при одновременном присутствии как крупных, так и мелких участков ничего другого не остается, кроме как увеличивать число спектральных функций разложения, то есть брать не восемь функций Уолша, а шестнадцать, тридцать две и так далее. Подробное исследование структур такого типа с анализом степени влияния локальных флуктуаций распределения углерода, авторы настоящей статьи рассматривают как вполне достойную внимания самостоятельную задачу.

Заключение

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран графеносодержащий шунгит, находящий применение для создания экранов электромагнитного поля. Для определения структурных и электропроводящих свойств шунгита применен метод электросиловой микроскопии, данные которого интерпретированы с помощью секвентного анализа.

На основе известной авторам литературы выполнен краткий обзор структурных и проводящих свойств шунгита. Отмечено, что исследование

структуры на уровне хорошо проводящих конгломератов из углерода, разделенных непроводящими прослойками из кварца, требует применения электросиловой микроскопии с разрешением порядка одного микрона. Показано, что измерение этим методом сопротивления растекания при сканировании плоской поверхности образца шунгита позволяет получить плоскостную карту распределения углерода.

В качестве контрольных приведены структурные и проводящие параметры исследованных образцов шунгита, полученные другими независимыми методами. Методом экспресс-анализа с использованием кулонометрического титрования получена объемная концентрация углерода, переведенная далее в поверхностную. Методом измерения тока по двум и четырем контактам получена интегральная проводимость исследуемых образцов.

Карты проводимости, полученные методом электросиловой микроскопии по поверхности образца, обработаны с использованием механизма бинарной дискретизации. Показано, что наблюдаемое в эксперименте распределение локальной проводимости на плоскости образца может быть представлено в виде двумерной бинарной карты, состоящей из регулярной сетки квадратных ячеек, обладающих двумя сильно различающимися значениями проводимости – большой и малой. Отмечено, что ячейки с большой проводимостью соответствуют хорошо проводящему углероду, а ячейки с малой проводимостью соответствуют плохо проводящему кварцу. Выполнено графическое представление бинарной карты в виде образованного ячейками квадратного поля, где ячейки с высокой проводимостью отмечены черными клетками, а ячейки с малой проводимостью – белыми.

Получены дискретизированные бинарные карты размером 8 на 8 ячеек для семи образцов шунгита, выбранных в диапазоне изменения концентрации углерода от 3 до 97%. Показано, что для образцов с малой концентрацией на карте преобладают ячейки белого цвета, а для образцов с большой концентрацией преобладают ячейки черного цвета.

Отмечено, что бинарную карту можно рассматривать как набор строк, состоящих из последовательностей следующих друг за другом прямоугольных импульсов того и другого знака. В качестве инструмента для исследования таких строк предложено использовать определенные на длине строки функции Уолша, представляющие собой совокупность следующих друг за другом импульсов единичной длины с амплитудой, равной плюс-минус единице. В качестве удобного для анализа бинарных карт способа идентификации функций Уолша предложено нумеровать их по последовательно возрастающему числу пересечений нуля, называемому секвентой. Отмечено, что набор из линейно независимых ортогональных функций Уолша может быть сделан полным, то есть обеспечивающим возможность разложения по ним конфигурации любой строки бинарной карты. Показано, что коэффициенты разложения определяются интегралом по длине строки от произведения функции Уолша на функцию, соответствующую строке бинарной карты. Отмечено, что ступенчатый характер функций Уолша в сочетании с дискретным характером конфигурации строки позволяет при определении коэффициентов разложения вместо интегрирования использовать суммирование по единичному базису, что существенно упрощает необходимый математический аппарат.

Предложена методология генерации функций Уолша, основная на генерации последовательности возрастающих на единицу двоичных чисел. Из каждого двоичного числа формируется ступенчатая функция, состоящая из единичных импульсов с амплитудой, равной плюс-минус единице. Из полученной совокупности ступенчатых функций выбираются удовлетворяющие условию ортогональности, которые далее упорядочиваются по возрастающим номерам секвент.

Предложенная процедура была реализована для начинающейся с нуля последовательности 256 первых двоичных чисел, содержащих восемь разрядов. В результате была сформирована совокупность восьми первых функций Уолша, соответствующих восьми значениям секвент от нуля до семи, ортогональных

между собой и упорядоченных по числу пересечений нуля, то есть по своим секвентам, которая и использовалась далее для анализа бинарных карт.

Предложена методология формирования спектральной карты. Для этого сначала выполняется оцифровка бинарной карты, состоящая в присвоении каждому черному полю исходной карты значения плюс единица, а каждому белому – минус единица. Затем для каждой строки оцифрованной карты находится ее спектр путем разложения по функциям Уолша, после чего полученные значения коэффициентов разложения, упорядоченные по секвентам, располагаются по строкам в соответствии с порядком расположения строк исходной бинарной карты. Сформированная таким способом спектральная карта представляет собой квадратную таблицу, строки которой соответствуют строкам исходной бинарной карты, а столбцы – упорядоченным по секвентам значениям коэффициентов разложения строк той же карты.

Исследована трансформация спектральной карты при повороте бинарной карты с шагом в 90 градусов вокруг нормальной оси, проходящей через ее центр. Получены спектральные карты, соответствующие бинарным картам при последовательном повороте исходной карты на углы в 90, 180 и 270 градусов. Отмечено сильное отличие получающихся спектральных карт друг от друга. Показано, что причиной такого отличия является замена при повороте бинарной карты ее строк на ее же столбцы, что приводит к изменению порядка расположения черных и белых клеток в каждой строке с соответствующим изменением спектра.

Указаны две возможности получения обобщенных характеристик карты, относящиеся к карте проводимости и параметрам образца в целом.

Первая возможность реализуется при суммировании элементов карты по столбцам с учетом их знака. Установлено, что при любом повороте карты сумма всех элементов первого столбца остается постоянной. Показано, что постоянство такой суммы связано с тем, что первая функция Уолша не имеет пересечений нуля (ее секвента равна нулю), так что эта сумма отражает постоянную составляющую содержания углерода по карте в целом, которая от

поворота карты не зависит. Установлено, что суммирование элементов по столбцам с учетом знака для всех остальных столбцов, кроме первого (то есть при значениях секвент от единицы до семи) однозначных результатов не дает, то есть обобщенной характеристикой карты явиться не может. Отмечено, что причиной такой неоднозначности является весьма значительное изменение спектра строки даже при небольшом изменении ее конфигурации.

Другая возможность получения обобщенной информации из спектральной карты реализуется при суммировании элементов карты по столбцам без учета знака, то есть по модулю. Показано, что суммы по всем столбцам с учетом модуля элементов при повороте карты на 180° не меняются, а при повороте на 90° (или на 270° , что дает то же самое, что и на 90°) суммы для некоторых столбцов приобретают другие значения. Отмечено, что такое изменение говорит об анизотропном характере распределения углерода в пределах карты. В качестве меры анизотропии предложено принять полное количество пересечений нуля для всех функций спектра по всей карте в целом при той или иной ее ориентации. Выполнено суммирование пересечений по всей карте с учетом того, что полное число пересечений по любой строке карты равно сумме произведений значения каждого элемента данной строки на соответствующую ему секвенту. Вычислены полные суммы пересечений при исходном положении карты и повороте ее на 90° . Введено определение коэффициента анизотропии распределения углерода, как отношение меньшего из полученных по карте значений к большему. В качестве примера определен коэффициент анизотропии для образца с объемным содержанием углерода, равным 53% и поверхностным содержанием, равным 65%. Показано, что в этом случае полученный по карте коэффициент анизотропии распределения углерода составляет 5%.

Рассмотрено соотношение структуры спектров с концентрацией углерода, для чего найдены суммы по столбцам с учетом знака коэффициентов разложения строк бинарной карты для образцов с различной концентрацией. Показано, что первый коэффициент спектра, соответствующий постоянной

составляющей, по мере увеличения концентрации все время убывает, причем меняет знак с положительного на отрицательный. Установлено, что такое поведение обусловлено отсутствием чувствительности спектра к цвету клеток, поэтому порядок следования значений первого коэффициента разложения оказывается центрированным относительно равенства содержаний углерода и кварца. Для объективного отражения спектральной функцией содержания углерода, знаки первого коэффициента разложения заменены на обратные и их порядок смещен вверх относительно центра на величину, равную максимально возможному значению этого коэффициента. Показано, что преобразованные таким образом значения первого коэффициента разложения, соответствуют плоскостной концентрации углерода, полученной методом экспресс-анализа, с точностью до 10%

На основе анализа сумм по столбцам модулей всех коэффициентов разложения рассмотрена их связь с параметрами материала. Установлено, что по мере увеличения концентрации значения сумм для первого коэффициента разложения сначала убывают, а пройдя через точку равенства содержаний углерода и кварца, возрастают, причем оба раза по закону, близкому к линейному. Показано, что преобразование знака и смещение центра порядка следования коэффициентов, подобное проделанному для суммирования с учетом знака, позволяет оценить концентрацию углерода с точностью, близкой к 10%.

Выполнен анализ суммы модулей коэффициентов спектров, соответствующих порядковым номерам секвент. Рассчитано нормированное значение количества пересечений нуля для полного набора составляющих спектра. Показано, что частное от деления полной длины строки на нормированное число пересечений определяет длину участка строки, состоящего из одинаковых элементов – углерода или кварца. Установлено, что длины однородных участков того и другого элементов связаны с плоскостной концентрацией углерода линейными зависимостями с одинаковыми угловыми коэффициентами противоположного знака.

Отмечено, что соотношение длины такого участка с длиной строки является характеристикой общей дробности структуры. При этом знание характерного размера углеродных участков позволяет интерпретировать структуру шунгита на основе моделей, имеющих периодический решетчатый характер («кубики с перколяцией», «песок с жидкостью»), что приводит к значительному упрощению необходимого математического аппарата.

Выполнено приведение к черным клеткам сумм по столбцам абсолютных величин коэффициентов разложения строк бинарной карты при всех значениях секвенты, кроме нулевого. Показано, что по мере увеличения концентрации доля черных клеток при всех значениях секвенты всегда возрастает примерно одинаковым образом, что позволяет принять в качестве рабочей характеристики среднее арифметическое этих коэффициентов по каждому образцу. Показано, что зависимость усредненных коэффициентов от концентрации с учетом сдвига по величине концентрации на 0,1844 отн.ед., совпадает с зависимостью проводимости от той же концентрации с точностью не хуже 10%.

На основании результатов работы приведены некоторые практические рекомендации по измерению параметров шунгита методом электросиловой микроскопии с применением секвентного анализа бинарных карт. В качестве доступных измерению параметров отмечены концентрация углерода, дробность структуры и проводимость образца шунгита. Приведены соображения, касающиеся локального характера исследования, а также даны рекомендации по получению интегральных параметров, в частности отмечена необходимость увеличения площади карты и порядка разложения спектра.

Работа выполнена в рамках государственного задания.

Литература

1. Луцев Л.В., Николайчук Г.А., Петров В.В., Яковлев С.В. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных

наноструктур: получение, свойства и применение. // Нанотехника. 2008. №10. С.37-43.

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

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

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

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

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

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

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

9. Борисов П.А. Карельские шунгиты. Петрозаводск: Карелия. 1956.

10. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН. 2002.

11. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. (ред.). Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия. 1984.

12. Филиппов М.М., Медведев П.П., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии. // Литология и полезные ископаемые. 1998. №3. С.323-332.

13. Melezhik V.A., Filippov M.M., Romashkin A.E. A giant paleoproterozoic deposit of shungite in NW Russia. // Ore Geology Reviews. 2004. V.24. P.135-154.

14. Мошников И.А., Ковалевский В.В., Лазарева Т.Н., Петров А.В.

Использование шунгитовых пород в создании радиоэкранирующих композиционных материалов. // Материалы совещания «Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерогенез северо-запада России. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН. 2007. С.272-274.

15. Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А. Экраны электромагнитного излучения на основе порошкообразного шунгита. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Новополоцк: ПГУ. 2012. №4. С.103-108.

16. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. // ПЖТФ. 2009. Т.35. №9. С.44-48.

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

18. Emelyanov S.G., Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Dobromyslov M.V. Mechanisms of microwave absorption in carbon compounds from shungite. // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2013. V.5. №4. P.04023-1 04023-3.

19. Кузьменко А.П., Родионов В.В., Харсеев В.А. Гиперфуллереновые углеродные нанобразования как порошковый наполнитель для поглощения СВЧ-излучения. // Нанотехника. 2013. №4. Выпуск 36. С.35-36.

20. Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Emelyanov S.G., Chervyakov L.M., Dobromyslov M.V. Microwave properties of carbon nanotubes grown by pyrolysis of ethanol on nickel catalyst. // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2014. V.6. №3. P.03037-1 03037-2.

21. Бойправ О.В., Айад Х.А.Э., Лыньков Л.М. Радиоэкранирующие свойства никельсодержащего активированного угля. // ПЖТФ. 2019. Т.45. №12. С.52-54.

22. Савенков Г.Г., Морозов В.А., Украинцева Т.В., Кац В.М., Зегря Г.Г., Илюшин М.А. Влияние добавок шунгита на электрический пробой перхлората аммония. // ПЖТФ. 2019. Т.45. №19. С.44-46.

23. Голубев Е.А., Антонец И.В., Щеглов В.И. Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов. Сыктывкар: Изд.СыктГУ. 2017. 148 с.

24. Golubev Ye.A., Antonets I.V., Shcheglov V.I. Static and dynamic conductivity of nanostructured carbonaceous shungite geomaterials. // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 226. №3. P.195-203.

25. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // ПЖТФ. 2018. Т.44. №9. С.12-18.

26. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование проводимости графеносодержащего шунгита волноводным методом. // Сборник трудов Международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии». Витебск: Беларусь. 2017. С.6-9.

27. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // Сборник трудов конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». Институт физики Дагестанского научного центра РАН. Махачкала. 2017. С.432-436.

28. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.135-147.

29. 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.166-182.

30. Ковалевский В.В. Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород. // Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Петрозаводск. 2007.

31. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. О техническом графене – восстановленном

оксиде графена – и его природном аналоге – шунгите. // ЖТФ. 2016. Т.86. №7. С.74-80.

32. Голубев Е.А., Уляшев В.В., Велигжанин А.А. Пористость и структурные параметры шунгитов Карелии по данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения и микроскопии. // Кристаллография. 2016. Т.61. №1. С.74-85.

33. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене. // УФН. 2008. Т.178. №7. С.776-780.

34. Hill E.W., Geim A.K., Novoselov K., Schedin F., Blake P. Graphene spin valve devices. // IEEE Trans. Magn. 2006. V.42. №10. P.2694-2696.

35. 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>.

36. 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>.

37. 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.148-165.

38. 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.183-193.

39. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение электросиловой спектроскопии для геометрического моделирования структуры шунгита. // Сборник трудов XXV Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы». М.: НИУ МЭИ. 2017. С.194-206.

40. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных 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>.

41. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение гармонического анализа данных рентгеновской спектроскопии для изучения структуры графеносодержащего шунгита. // Сборник трудов XXVII Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)». М.: НИУ МЭИ. 2019. С.227-237.

42. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Дискретная модель интегральной проводимости графеносодержащего шунгита. // Сборник трудов XXVII Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)». М.: НИУ МЭИ. 2019. С.238-245.

43. Макеева Г.С., Голованов О.С., Ринкевич А.Б. Вероятностная модель и электродинамический анализ резонансного взаимодействия электромагнитных волн с 3D-магнитными нанокompозитами. // РЭ. 2014. Т.59. №2. С.152-158.

44. Голованов О.А., Макеева Г.С., Ринкевич А.Б. Взаимодействие электромагнитных волн с периодическими решетками микро- и нанолент графена в терагерцовом диапазоне. // ЖТФ. 2016. Т.86. №2. С.119-126.

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

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

47. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Структурные и электрические свойства графеносодержащего шунгита на основе анализа карт проводимости. // Сборник трудов XXVI Международной конференции

«Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)». М.: ИНФРА-М. 2018. С.293-302.

48. 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>.

49. 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>.

50. 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>.

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

52. Хармут Х. Теория секвентного анализа. Основы и применения. М.: МИР. 1980.

53. Сюезев В.В. Основы теории цифровой обработки сигналов. М.: РТСофт. 2014.

Для цитирования:

Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электропроводящих свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой микроскопии с применением секвентного анализа. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2020. № 1. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/jan20/9/text.pdf>. DOI 10.30898/1684-1719.2020.1.9