

DOI <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.3.13>

УДК 537.874; 537.624

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЕКОМПОЗИЦИИ ДЛЯ РАСЧЕТА ПРОВОДИМОСТИ ШУНГИТА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОННО- МИКРОСКОПИЧЕСКИХ КАРТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА

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 19 марта 2021 г.

Аннотация. Отмечена перспективность использования шунгита для создания покрытий большой площади, экранирующих электромагнитное излучение. В качестве главного параметра, определяющего эффективность создаваемых экранов, отмечена удельная проводимость шунгитового углерода. Для измерения проводимости предложено использовать метод высокоразрешающей растровой электронной микроскопии, позволяющий получить карту распределения углерода в масштабе нанометров. Разработана методика бинаризации полученной карты, отражающая пространственное распределение двух фаз – высокопроводящей, содержащей в своей основе слои графена и низкопроводящей, состоящей из хаотически распределенных атомов углерода. На основе бинарной карты сформирован плоскостной блок в виде правильной сетки из квадратных ячеек двух цветов – черного и белого, соответствующих высоко и низкопроводящей фазам. На плоскости блока выделены трубки тока, представляющие собой прямолинейные цепочки черных и белых ячеек, соединенных последовательно, причем полное сопротивление блока определяется параллельным соединением таких трубок. Предложена процедура формирования, приведена схема и выполнен расчет сопротивлений симметричного плоскостного блока по двум координатам. На основе плоскостного блока построен объемный элементарный блок, сопротивление

которого является изотропным. Для определения удельного сопротивления материала в целом выполнена процедура декомпозиции, состоящая в представлении единичного объема образца в виде набора элементарных блоков. Для реальных образцов шунгита из двух природных месторождений выполнен расчет удельного сопротивления и удельной проводимости шунгитового углерода. Установлено соответствие расчетных данных с полученными контактными методом, в пределах 30%. В качестве главного достоинства предложенного метода отмечена возможность получения данных о проводимости углеродной составляющей шунгита в масштабе единиц нанометров.

Ключевые слова: углерод, шунгит, электрическая проводимость.

Abstract. The outlook of using the shungite for covering large area which can protect something from electromagnetic radiation is described. As a main parameter which determines the efficiency of created screens is determined the specific electrical conductivity of shungite carbon. For the measuring of conductivity it is proposed to use the high-resolution raster electron microscopy which make be possible to obtain the card of carbon distribution in the scale of some nanometers. The method of binarization of this card is proposed. This binare card describes the spatial distribution of two phases – large-conducting and small-conducting. The large-conducting phase consist of graphene slides. The small-conducting phase consist of chaotic distributed atoms of carbon. On the basis of binare card it is constructed the flat-area block which is looked as net from square cells having two colours – black and white which correspond one by one to large and small-conducting phases. On the area of block it is selected tubes of current which consist of straight chains of black and white cells connected in succession. The whole resistance of block is determined by parallel connection of these tubes. It is proposed the procedure of constructing this symmetrical block along two coordinates. The scheme of this construction is proposed. The calculation of block resistivity along two coordinates is executed. On the basis of flat-area block it is constructed the space elementary block which has equal to each other resistance along three coordinates. For the determination of

specific resistance of material as a whole it is carried out the procedure of decomposition which consist of presentation the unit volume of specimen as a set of elementary blocks. For the real specimens of shungite from two natural deposits it is made the calculation of specific resistance and specific conductivity of shungite carbon. It is established that the calculated data are coincide with data received by contact method in the accuracy of 30%. As a most advantage of proposed method it is established the possibility of conductivity measuring of carbon part of shungite in the scale of some units of nanometers.

Key words: carbon, shungite, electro-conductivity.

Введение

Важнейшей задачей современной радиоэлектроники является создание высокоэффективных поглощающих электромагнитное излучение покрытий большой площади [1-3]. Традиционным путем здесь является применение наборных материалов, представляющих собой проводящие включения определенной формы и размеров, заключенные в диэлектрическую матрицу [4-8]. Технологическая сложность изготовления и высокая цена таких покрытий, затрудняющая экранирование больших площадей, вынуждает искать более простые и дешевые пути решения задачи.

Довольно перспективный путь открывается при использовании углеродосодержащих материалов [9-13]. Однако требование сложных высокотемпературных технологий в сочетании с трудностью контроля заданных параметров, существенно затрудняет и удорожает их производство.

Весьма перспективным путем здесь является использование природных углеродосодержащих материалов, в первую очередь шунгита, дешевизна и простота применения которого позволяет создавать покрытия площадью в десятки квадратных метров, надежно экранирующих электромагнитное излучение в диапазоне от единиц мегагерц до десятков гигагерц [14-18].

Шунгит представляет собой докембрийскую горную породу, подобную каменному углю, но в отличие от последнего образовавшуюся не на основе

торфа, а на основе нефти. Обширные залежи шунгита имеются в приполярных областях Российской Федерации [19-22].

Важнейшим фактором, определяющим экранирующие способности шунгита, является его электрическая проводимость.

По структуре шунгит представляет собой набор углеродных образований, частично разделенных прослойками кварца. Углеродная составляющая шунгита образована слоями графена, сгруппированными в пачки, глобулы и ленты, а также неупорядоченным распределением углеродных атомов [23, стр.11-19], [24-27].

Проводимость шунгита традиционно определяется четырехконтактным методом [28], [23, стр.48-49], однако этот метод позволяет определить лишь интегральную проводимость в масштабе нескольких миллиметров. На этом уровне структура шунгита образования сложным переплетением углеродных областей и включений кварца, обладающих микронными размерами. Метод применим при любом содержании углерода, однако определить проводимость собственно углерода без примеси кварца не представляется возможным.

Более высоким пространственным разрешением обладает метод электросиловой микроскопии [23, стр.49-50, стр.84-87], сочетание которого с методом бинарной дискретизации [29-33] позволяет определить проводимость в масштабе микрометров для шунгита с содержанием углерода от 3 до 97%, однако для получения проводимости материала в целом требуется знание проводимости углеродной составляющей.

Наиболее высоким разрешением обладает метод высокоразрешающей растровой электронной микроскопии [34], [23, стр.12-15, рис.1.1]. Этот метод позволяет получить карту распределения углерода на плоском срезе образца с разрешением порядка десятых долей нанометра. При этом в структуре углерода удастся рассмотреть отдельные слои графена, образованные этими слоями пачки и другие структуры.

В общем случае карта обладает весьма высокой хаотичностью, что не позволяет применить для анализа ее структуры и особенно проводимости

углерода достаточно простые методы.

В то же время, в технике расчета сложных структур известен метод блочной декомпозиции, состоящий в разбиении исходной структуры на сравнительно простые «автономные» блоки с последующим расчетом геометрической композиции из таких блоков. Такой метод широко применяется в технике СВЧ для анализа интегральных схем [35, 36], в том числе содержащих элементы микронного размера [37-39].

Настоящая работа посвящена применению метода декомпозиции для расчета удельной проводимости углеродной составляющей шунгита. В качестве объекта для исследования избраны карты распределения углерода, получаемые методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии.

1. Образцы и методики измерений

В настоящей работе исследовались образцы шунгита, полученные из месторождений Нигозеро и Максово. Для измерений методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии [23, стр.11-15] были отобраны два наиболее характерных образца, по одному из каждого месторождения.

Содержание углерода измерялось кулонометрическим методом [23, стр.39], удельная проводимость на постоянном токе – четырехзондовым методом [23, стр.48-50].

Содержание углерода в обоих образцах составляло $(95 \pm 2)\%$. Контактные измерения показали, что в образце №1 (Нигозеро) удельная проводимость составляет $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, а в образце №2 (Максово) – $6000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

Карта распределения углерода на плоскостном срезе образца снималась на участке размером $100 \times 100 \text{ нм}$ с пространственным разрешением порядка $0,5 \text{ нм}$. Для дальнейшего анализа из полной карты были выбраны наиболее характерные по своей структуре участки размером $10 \times 10 \text{ нм}$.

2. Общая схема метода блочной декомпозиции

Экспериментальное исследование углеродной компоненты шунгита методом электронной микроскопии показывает, что структура распределения

углерода в масштабе наноразмеров является крайне сложной. Полный расчет электрических параметров такой структуры весьма трудоемок и вряд ли доступен даже максимальной мощности современных вычислительных машин. Однако рассмотрение электронной карты среза шунгита на плоскости размером 100x100 нм показывает, что общий, близкий к хаотическому, характер структуры по всему срезу такого размера, вообще говоря, сохраняется. Так, везде видны причудливо изогнутые темные и светлые полосы, расставленные с более или менее близкими промежутками, причем длина таких полос и разброс их локальной ориентации, в общем, заключен в определенных пределах, за которые не выходит. Полосы группируются в сгустки, по 5-10 и более полос, причем протяженность таких сгустков превышает ширину полос также в 5-10 и более раз. Между сгустками наблюдаются промежутки более или менее равномерного распределения, причем размер промежутков имеет тот же порядок, что и размеры сгустков. В молекулярном отношении темные полосы представляют собой слои графена, сгустки – графеновые пачки, а промежутки – участки с неупорядоченным распределением углеродных атомов [23, стр.13-14, рис.1.1].

Таким образом, можно видеть, что статистические характеристики распределения углерода в разных местах карты сохраняются. Это означает, что из любого места карты можно вырезать такой участок относительно небольшого размера, параметры которого будут в статистическом отношении повторять параметры карты в целом. Далее будем называть такой участок «элементарным блоком». Размер элементарного блока можно выбрать столь малым, что расчет его параметров будет доступен достаточно простыми средствами.

Параметры элементарного блока тем ближе будут соответствовать параметрам карты в целом, чем его размер больше. Однако при этом и трудоемкость расчета увеличивается. С другой стороны, размер элементарного блока нельзя выбирать очень малым, так как при этом его параметры при перемещении по плоскости карты будут резко меняться. То есть он должен

захватывать в пределах своего контура достаточное количество темных полос и сгустков, а также промежутков, наблюдаемых на электронной карте.

Оценка характерных размеров по картам для различных образцов дает ширину полос около 0,2-0,7 нм, размер графеновых пачек 3-5 нм и промежутков между ними такой же величины.

Предварительный анализ показывает, что при размере элементарного блока 5x5 нм статистические характеристики блока сохраняются с точностью около 30%, при размере блока 7x7 нм сохраняются с точностью в 20%, а при размере блока 10x10 нм – сохраняются с точностью порядка 15%. В то же время, блок размером 10x10 нм еще вполне доступен для расчета, поэтому в рамках настоящей работы остановимся на блоке именно такого размера.

Таким образом, если известны параметры элементарного блока, то далее для расчета параметров структуры в целом можно использовать метод декомпозиции [35], вполне успешно применяемый для расчета параметров интегральных схем СВЧ и материалов, используемых для таких схем [37-39]. Следуя такому методу, будем представлять объемный образец шунгита состоящим из совокупности элементарных блоков, расположенных в правильном геометрическом порядке.

Расчет параметров элементарного блока в сочетании с методом декомпозиции позволит получить оценку интегральных электрических параметров углеродной составляющей шунгита на основе данных электронной микроскопии. С другой стороны, применение такого метода в случае известности интегральных параметров углеродной составляющей шунгита позволяет оценить его электрические параметры на уровне нанометрового разрешения.

3. Схема построения бинарной карты

Первым этапом формирования элементарного блока на основе электронно-микроскопического изображения является построение бинарной карты. Последовательные этапы такого построения для обоих исследованных образцов показаны на рис.1.

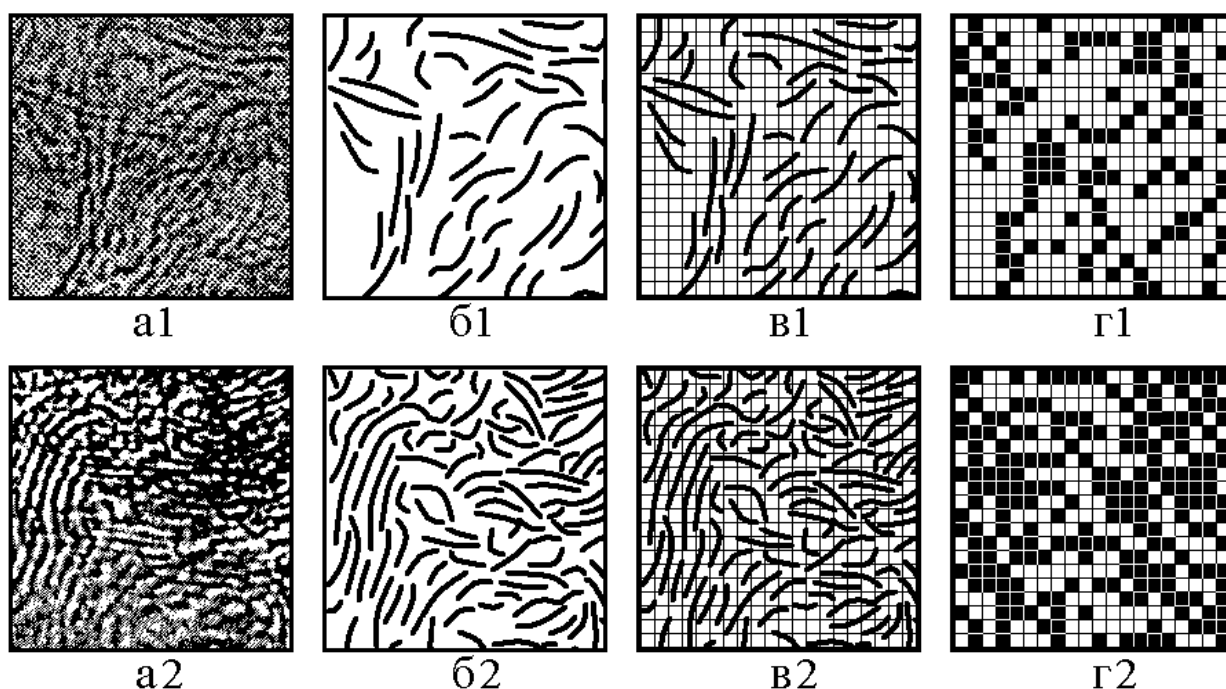


Рис.1. Схема построения бинарной карты. Размер поля 10x10 нм.
 а – исходная карта, полученная методом электронной микроскопии;
 б – карта с выделенными темными полосами; в – наложение сетки на карту с выделенными полосами; г – бинарная карта.
 1 – образец №1; 2 – образец №2.

Сначала с помощью высокоразрешающего растрового электронного микроскопа снимается изображение распределения углерода на плоском участке образца заданной площади. На рис.1а1 и рис.1а2 показаны такие первичные карты на площади 10x10 нм. Видно, что для обоих образцов наблюдаются более или менее удлиненные изогнутые темные полосы, разделенные более светлыми промежутками. Для образца №1 (рис.1а1) четко выраженные темные полосы занимают не более половины всей площади карты, а остальная ее часть покрыта беспорядочными пятнами серого цвета, структура которых близка к хаотичности. Для образца №2 темные полосы выражены значительно сильнее, занимают почти всю площадь карты и вообще карта выглядит значительно более контрастной, чем карта для образца №1.

Поскольку основным элементом структуры в обоих случаях являются темные полосы, то начальным этапом обработки является выделение именно таких четко выраженных темных полос. При этом промежутки между полосами оставляются белыми. Получающаяся картина показана на рис.1б1 и рис.1б2.

Структура полос все еще получается неупорядоченной и для бинаризации не пригодной.

Для наведения регулярной структуризации на такую карту накладывается сетка, состоящая из квадратных ячеек одинакового размера. При этом размер ячеек должен быть таким, чтобы полосы можно было выделять по отдельности, но чтобы мелкие детали полос не выявлялись, ибо такое уже будет излишним. В рамках настоящей работы было установлено, что поперечный размер темных полос составляет около 0,2-0,3 нм, так что за оптимальный размер ячейки была принята величина 0,5x0,5 нм. Наложение на карту именно такой сетки показано на рис.1в1 и рис.1в2. Видно, что при этом по обоим размерам карты получилось по 20 ячеек, так что общее их число на всей карте получается равным 400.

Следующим этапом является двухцветная бинаризация всей карты в целом. Для этого рассматривается заполнение ячеек сетки для карты на рис.1в1 и рис.1в2 темными полосами. При этом, если в пределах одной ячейки темные полосы занимают больше половины ее площади, то такая ячейка окрашивается в черный цвет, а если полосы занимают меньше половины, то ячейка оставляется белой. Обработанные таким образом бинарные карты для образцов №1 и №2 показаны на рис.1г1 и рис.1г2 соответственно.

Согласно общей интерпретации карт, получаемых методом высокоразрешающей растровой электронной микроскопии [23, стр.13-14, рис1.1], темные полосы представляют собой слои графена, а промежутки – участки с неупорядоченным распределением углеродных атомов. То есть, по условиям построения, черные ячейки содержат в себе так или иначе ориентированные слои хорошо упорядоченного графена, а белые – неупорядоченное распределение углеродных атомов. В настоящей работе именно такие карты являлись исходным материалом для последующей обработки статистическими методами.

Поскольку проводимость графена значительно (на 2-3 порядка) выше проводимости неупорядоченного углерода, можно полагать, что сопротивление

участков карты, соответствующих черным ячейкам, мало, а сопротивление участков соответствующих белым ячейкам – высоко.

Заметим сразу, что в черных ячейках слои графена могут быть ориентированы в произвольных направлениях, однако все же это – высокопроводящий графен, так что в общем случае сопротивление черных ячеек все же будет значительно ниже сопротивления белых ячеек. В соответствии с этим, далее будем называть черные ячейки – «низкорезистивной фазой», а белые ячейки – «высокорезистивной фазой».

4. Схема выделения трубок тока

Анализ проводимости на основе бинарной карты выполнялся в соответствии с методом трубок тока [40]. Схема выделения трубок тока на основе бинарной карты показана на рис.2.

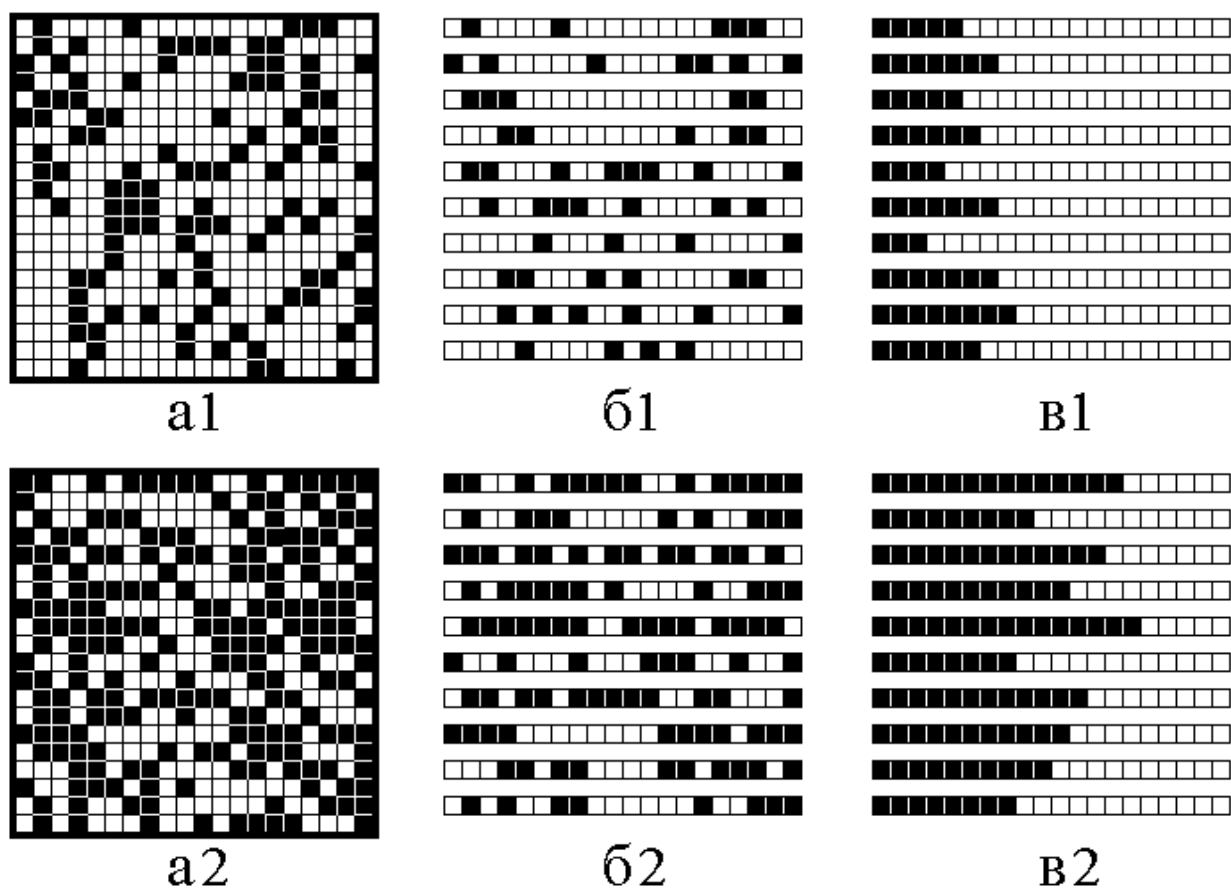


Рис.2. Схема выделения трубок тока (показаны только нечетные трубки).

а – исходная бинарная карта; б – выделенные нечетные трубки;

в – трубки со сгруппированными ячейками.

1 – образец №1; 2 – образец №2.

Предполагается, что ток течет параллельно одной из сторон бинарной карты, в качестве которой по рис.1г1 и рис.1г2 выбрана горизонтальная. При этом вся карта разбивается на горизонтальные ряды ячеек, причем высота каждого ряда равняется одной ячейке. Относительно таких рядов далее предполагается, что они представляют собой трубки тока.

На рис.2а1 и рис.2а2 показаны исходные бинарные карты для образцов №1 и №2 соответственно. Эти карты совпадают с полученными на рис.1. Можно видеть, что карта на рис.2а1 содержит 113 черных ячеек и 287 белых, а карта на рис.2а2 содержит 210 черных ячеек и 190 белых.

На рис.2б1 и рис.2б2 показано разбиение каждой из карт на трубки тока. Чтобы не загромождать рисунок излишними подробностями, показаны только нечетные трубки, число которых для каждого образца равно 10. Кроме того имеются еще четные трубки, на рисунке не приведенные, так что полное число всех трубок в каждом случае равно 20. Можно видеть, что каждая трубка представляет собой чередование черных и белых ячеек, расположенных в случайном порядке.

Поскольку в пределах одной трубки все ячейки соединены последовательно, то их суммарное сопротивление определяется только количеством ячеек, а от порядка их расположения не зависит. То есть все черные ячейки в каждой трубке можно собрать в единую группу в начале (левом конце по рисунку) такой трубки. Полученное распределение ячеек в тех же нечетных трубках показано на рис.2в1 и рис.2в2.

Все трубки в пределах карты соединены своими концами (на вертикальных краях карты) параллельно, так что в формировании общей проводимости участвуют в равной мере. Будем считать, что полную совокупность исходных трубок по всей карте можно заменить на такое же количество одинаковых среднестатистических трубок, параметры которых определяются усреднением частных параметров по всем трубкам.

Так, усреднение по трубкам для образца №1 дает среднестатистическую трубку, содержащую $5,60 \pm 1,56$ черных ячеек и $14,40 \pm 1,56$ белых, а подобное

усреднение для образца №2 дает трубку, содержащую $10,50 \pm 2,31$ черных ячеек и $9,50 \pm 2,31$ белых. Дробный характер числа ячеек здесь получился как результат статистической обработки, то есть вычисления среднего арифметического и квадратичного отклонения от числа ячеек по всем трубкам. Важным результатом здесь является тот факт, что точность приближения реальных трубок среднестатистическими по черным ячейкам для образца №1 составляет 28%, а для образца №2 – 22 %.

5. Схема формирования симметричного блока

Выполненное в предыдущем разделе выделение трубок тока из бинарной карты (рис.2) предполагало распространение тока вдоль горизонтальной по рисунку оси бинарной карты. При этом была показана возможность представления карты в виде совокупности трубок, в которых черные ячейки все сгруппированы вдоль одной из боковых сторон карты (рис.2в1, рис.2в2). Однако такая группировка является несимметричной в том отношении, что при выделении из такой карты вертикальных трубок, часть из них, близкая к левому краю карты, будет целиком заполнена ячейками черного цвета, а другая часть, близкая к правому краю той же карты, будет целиком заполнена ячейками белого цвета. Очевидно, сопротивление таких трубок будет различным.

Будем исходить из общего числа черных ячеек на бинарных картах для обоих образцов. Так, выше показано, что бинарная карта для образца №1 содержит 113 черных ячеек, а карта для образца №2 – 210 черных ячеек.

Исходя из геометрических соображений, можно считать, что относительно тока, протекающего вдоль горизонтальной оси, максимальное сопротивление структуры в целом будет тогда, когда все черные ячейки будут выстроены непрерывными вертикальными рядами. Минимальное сопротивление будет тогда, когда все черные ячейки будут выстроены непрерывными горизонтальными рядами.

Такие два случая максимального и минимального сопротивлений для обоих образцов показаны на рис.3. Здесь максимальные сопротивления

соответствуют картам на рис.3а1 и рис.3а2, а минимальные сопротивления соответствуют картам на рис.3б1 и рис.3б2.

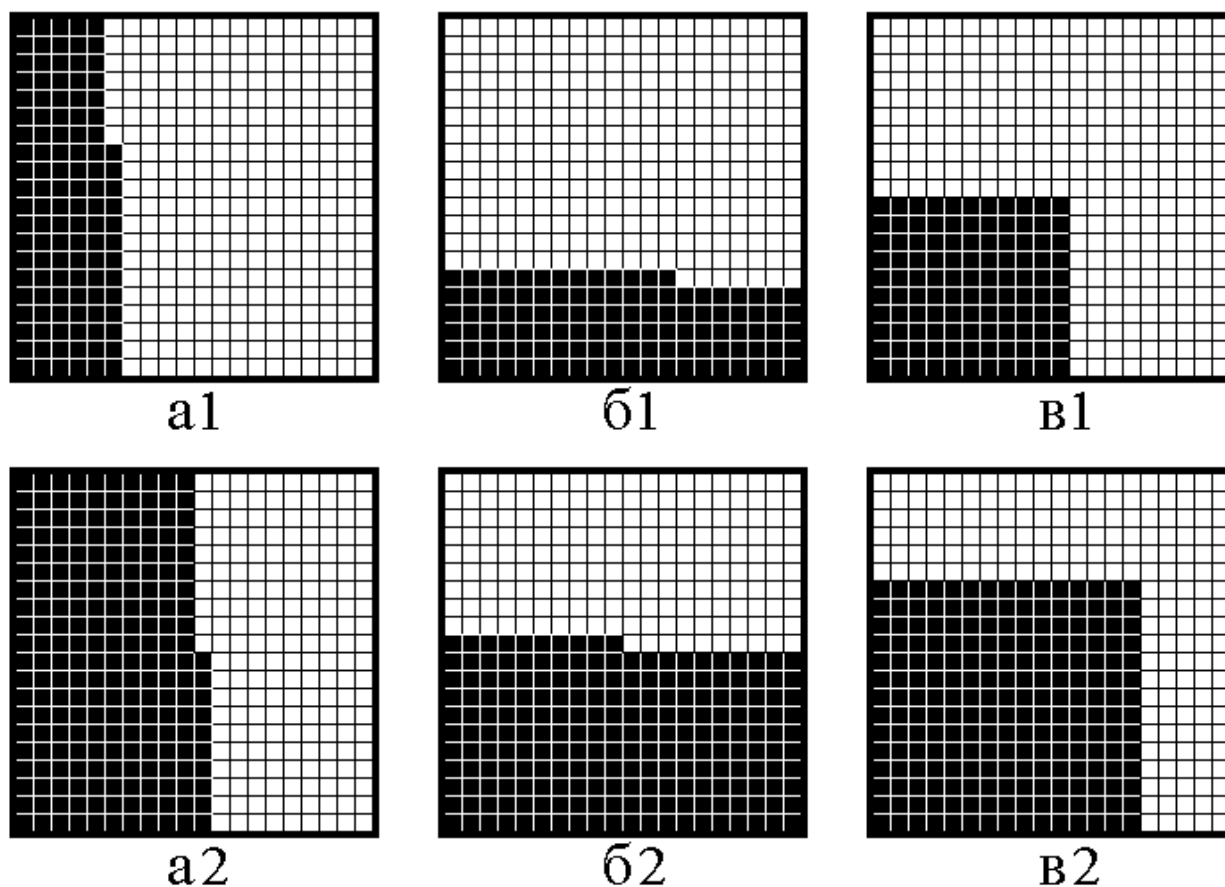


Рис.3. Схема формирования плоскостного симметричного элементарного блока.
 а – блок с максимальным сопротивлением; б – блок с минимальным сопротивлением; в – блок симметричный.
 1 – образец №1; 2 – образец №2.

Можно видеть, что в обоих случаях сопротивления по горизонтальной и вертикальной осям будут различаться с точностью до противоположности. Для построения симметричной карты следует по каждой оси расположить одинаковое число черных ячеек. В оптимальном случае для образца №1 такое число должно равняться $\sqrt{113} = 10,63$, а для образца №2 – $\sqrt{210} = 14,49$. То есть область низкорезистивной фазы должна представлять собой квадрат, стороны которого равны 10,63 и 14,49 соответственно. Исходя из требования целостности ячеек, на рис.3в1 квадрат заменен прямоугольником со сторонами 10 и 11 клеток, а на рис.3а2 квадрат заменен прямоугольником со сторонами 14

и 15 клеток. Число черных ячеек в таких прямоугольниках в первом случае равно 110, а во втором – 210, что хорошо соответствует числу черных ячеек на исходных картах. Можно видеть, что обе карты на рис.3г1 и рис.3г2 являются достаточно симметричными с точностью не хуже 10%.

Поскольку карты получены на плоскости, далее будем называть такие карты «плоскостным элементарным блоком» или просто «плоскостным блоком».

6. Сопротивления плоскостных блоков

Введем для обозначения высокопроводящей фазы индекс « b », а для низкопроводящей фазы индекс « w ». Сопротивления ячеек черного цвета, то есть высокопроводящей фазы, обозначим через R_b , а сопротивления ячеек белого цвета, то есть низкопроводящей фазы – через R_w . Полагая R_b и R_w заданными, найдем сопротивления плоскостных блоков, показанных на рис.3.

Карта для образца №1, показанная на рис.3а1, содержит 7 трубок по 5 черных и 15 белых ячеек, а также 13 трубок по 6 черных и 14 белых ячеек. Внутри каждой трубки участки из черных и белых ячеек соединены последовательно, а сами трубки между собой соединены параллельно. Для получения общего сопротивления плоскостного блока воспользуемся правилами последовательного и параллельного соединения участков цепи [41, стр.160]. Такое сопротивление получается равным:

$$R_1^{(I)} = \left\{ \frac{7}{5R_b + 15R_w} + \frac{13}{6R_b + 14R_w} \right\}^{-1}. \quad (1)$$

Аналогично для того же образца находим сопротивление плоскостного блока, показанного на рис.3б1:

$$R_2^{(I)} = \left\{ \frac{14}{20R_w} + \frac{1}{13R_b + 7R_w} + \frac{5}{20R_b} \right\}^{-1}. \quad (2)$$

Сопротивление плоскостного блока, показанного на рис.3в1, получаем равным:

$$R_3^{(1)} = \left\{ \frac{10}{20R_w} + \frac{10}{11R_b + 9R_w} \right\}^{-1} \quad (3)$$

Аналогично находим сопротивления плоскостных блоков для образца №2:

$$R_1^{(2)} = \left\{ \frac{10}{10R_b + 10R_w} + \frac{10}{11R_b + 9R_w} \right\}^{-1}; \quad (4)$$

$$R_2^{(2)} = \left\{ \frac{9}{20R_w} + \frac{1}{10R_b + R_w} + \frac{10}{20R_b} \right\}^{-1}; \quad (5)$$

$$R_3^{(2)} = \left\{ \frac{6}{20R_w} + \frac{14}{15R_b + 5R_w} \right\}^{-1} \quad (6)$$

Учитывая, что сопротивление черных ячеек значительно меньше сопротивления белых, для оценочного расчета положим $R_b = 1$ Ом, а для R_w возьмем два значения – 10 Ом и 1000 Ом. Получаемые сопротивления плоскостных блоков приведены в таблице №1.

Таблица №1. Сопротивления плоскостных блоков.

	Образец №1		Образец №2	
	$R_b = 1$	$R_b = 1$	$R_b = 1$	$R_b = 1$
$R_{1,2,3}$	$R_b = 1$	$R_b = 1$	$R_b = 1$	$R_b = 1$
$R_{b,w}$	$R_w = 10$	$R_w = 1000$	$R_w = 10$	$R_w = 1000$
$R_1^{(1),(2)}$	7,4514	717,0079	5,2654	474,21333
$R_2^{(1),(2)}$	3,0116	3,9866	1,8048	1,9978
$R_3^{(1),(2)}$	6,7119	621,2126	4,0752	323,4545
R_2/R_1	0,4042	0,0056	0,3428	0,0042
R_3/R_1	0,9006	0,8664	0,7740	0,6821

Здесь в первом столбце приведены используемые обозначения. В двух последующих парах столбцов приведены сопротивления для образцов №1 и №2 при различных расположениях черных ячеек. В последних двух строках таблицы приведены отношения сопротивлений, соответствующих наилучшему (R_2) и симметричному (R_3) расположению черных ячеек к сопротивлению (R_1), соответствующему наихудшему расположению тех же ячеек.

Из таблицы можно видеть, что при большем значении R_w , сопротивления, соответствующие наихудшему расположению ячеек – R_1 , всегда превышают сопротивления, соответствующие двум другим их расположениям R_2 и R_3 , однако такое превышение наиболее выражено тогда, когда в пределах карты отсутствуют трубки, полностью образованные черными ячейками. Так например, для образца №1 сопротивления $R_1^{(1)}$ и $R_3^{(1)}$ при $R_w = 1000$ превышают те же сопротивления при $R_w = 10$ почти на два порядка, тогда как для сопротивления $R_2^{(1)}$ такое превышение составляет всего около 1,3 раза. Подобная же картина наблюдается и для образца №2. Там превышение $R_1^{(2)}$ и $R_3^{(2)}$ при $R_w = 1000$ также достигает почти двух порядков, а для $R_2^{(2)}$ составляет всего около 1,1 раза. Такое различие в превышениях говорит о том, что основное сопротивление блока формируется за счет белых ячеек, то есть высокорезистивной фазы, тогда как сопротивление черных ячеек, то есть низкорезистивной фазы, настолько мало, что в общем сопротивлении блока его вклад чуть ли не на два порядка меньше.

Данные, приведенные в двух последних строках таблицы, дополнительно свидетельствуют в пользу преобладания сопротивления высокорезистивной фазы. В самом деле, увеличение ее сопротивления на два порядка приводит к примерно такому же уменьшению отношения R_2/R_1 . Однако уменьшение отношения R_3/R_1 значительно меньше и для образца №2 составляет около

11%, а для образца №1 всего 3%. То есть влияние низкорезистивной фазы опять сказывается незначительно, причем для образца №1, где эта фаза присутствует в меньшем количестве, чем в образце №2, влияние ее также уменьшается.

Важным обстоятельством является тот факт, что сопротивление симметричного блока располагается не посередине между сопротивлениями наихудшего и наилучшего блоков, а довольно близко подходит к сопротивлению блока, расположение черных ячеек в котором является наихудшим. Относительно рис.3, сопротивление симметричного блока, то есть представленного на рис.3в, для обоих образцов приближается к сопротивлению блока, представленного на рис.3а. Такое приближение объясняется тем, что в формировании сопротивления симметричного блока трубки, целиком состоящие из черных ячеек, то есть обладающие наименьшим сопротивлением, совершенно не участвуют, так что общее сопротивление формируется только за счет трубок с белыми ячейками, сопротивление которых весьма значительно.

7. Схема формирования объемного блока

Исходная электронно-микроскопическая карта (рис.1а1, рис.1а2) получена на плоском срезе образца, так что отражает распределение углерода только по двум координатам в плоскости этого среза. Однако при измерении удельной проводимости ток течет не только по плоскости, но и по всему объему образца, поэтому необходимо учитывать и третью координату.

Условия симметрии, то есть независимости сопротивления от направления протекания тока, требуют, чтобы по всем трем координатным плоскостям структура соответствующих плоскостных блоков была одинаковой. Общая структура такого блока иллюстрируется рис.4.

За основу взят симметричный плоскостной блок, рассмотренный в предыдущих разделах (рис.3в). Проектируя структуру такого плоскостного блока на все три координатные плоскости, получаем объемный элементарный блок, показанный на рис.4а. Этот блок представляет собой куб с ребрами $a + b$, в одном из углов которого находится куб меньшего размера с ребрами, равными a . Легко видеть, что проекции объемного блока на все три

координатные плоскости будут одинаковыми, то есть такой блок является симметричным.

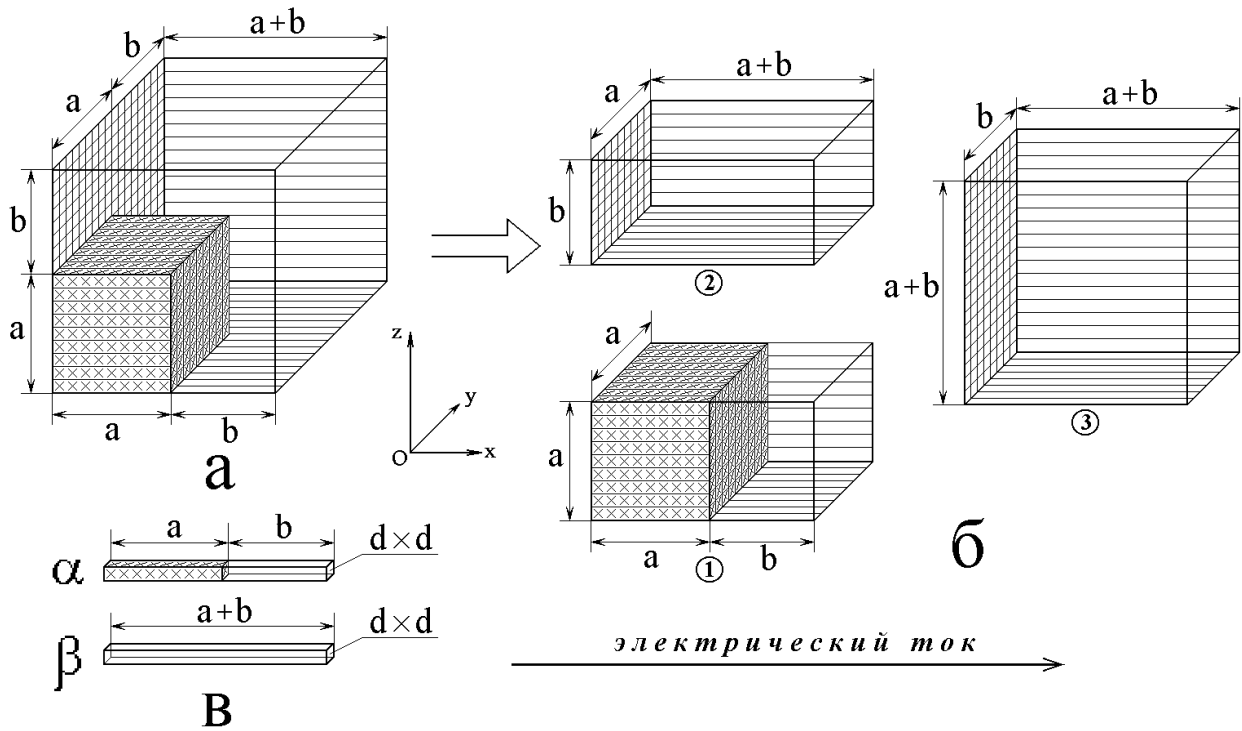


Рис.4. Схема формирования объемного блока (количество трубок – условное).
 Ячейки низкорезистивной фазы отмечены штриховкой.
 а – блок в сборе; б – составные части объемного блока – подблоки 1, 2, 3;
 в – трубки первого (α) и второго (β) вида.

Внизу показано направление электрического тока, общее для всего рисунка.

Весь малый куб заполнен объемными ячейками низкорезистивной фазы, соответствующими черным ячейкам на предыдущих рисунках. Остальное пространство большого куба заполнено объемными ячейками высокорезистивной фазы, соответствующими белым ячейкам на предыдущих рисунках. Система координат $Oxyz$ ориентирована таким образом, что ее начало совпадает с углом большого куба, к которому примыкает малый куб, а оси координат направлены по ребрам куба. Электрический ток предполагается распространяющимся вдоль оси Ox (внизу рисунка показан стрелкой).

Для расчета сопротивления объемного блока разобьем его на три подблока плоскостями, параллельными координатным плоскостям Oxy и Oxz . Получающиеся три подблока показаны на рис.4б. Подблок №1 сформирован

таким образом, что ограничивающие его плоскости, параллельные координатным плоскостям Oxy , Oxz и совпадают с соответствующими плоскостями малого куба. Подблок №2 ограничен теми же плоскостями, но расположен выше по рисунку над блоком №1, так что занимает все остающееся там пространство. Подблок №3 ограничен единственной плоскостью Oxz , совпадающей с удаленной плоскостью малого куба.

Разбиение полного блока на трубки тока, параллельные оси Ox , показывает, что в общей структуре имеют место трубки только двух видов, схематически показанные на рис.4в. Трубка вида α состоит из двух соединенных последовательно частей, первая из которых длиной a содержит ячейки низкорезистивной фазы (черные), а вторая, длиной b – ячейки высокорезистивной фазы (белые). Трубка вида β состоит целиком только из ячеек высокорезистивной фазы (черных). Длина трубок того и другого вида одинакова и равна $a + b$. Поперечное сечение всех трубок равно $d \times d$. Подблок 1 содержит только трубки вида α , а подблоки 2 и 3 – только трубки вида β .

Обратимся далее к расчету сопротивления такого объемного элементарного блока.

8. Сопротивление объемного элементарного блока

Найдем сопротивление объемного элементарного блока с помощью модели трубок тока. В отличие от классической схемы [40], где трубки представлены чередованием графеновых пачек и промежутков между ними, ограничимся более простой структурой. В самом деле, бинарная карта на рис.1г получена в предположении, что черные ячейки соответствуют только наличию в их пределах темных полос в достаточном количестве без принятия во внимание ориентации этих полос. То есть структура каждой черной ячейки не отражает структуру регулярной графеновой пачки, ориентированной наиболее благоприятным образом, как это было принято в работе [40], а всего лишь констатирует наличие в ячейке достаточного количества слоев графена, ориентированных произвольным образом. То есть сопротивление черной

ячейки будет заведомо больше сопротивления графеновой пачки. Однако можно полагать, что оно все же будет значительно меньше сопротивления белой ячейки, где слои графена вообще отсутствуют. При принятии такой структуры трубки, ввиду ее нерегулярности, по-видимому, нет смысла анализировать отдельно графеновые пачка и промежутки между ними, а достаточно всего лишь ограничиться тем, что сопротивление черной ячейки значительно меньше сопротивления белой ячейки, а сами ячейки между собой контактируют вплотную без промежутков. То есть трубка будет состоять из чередующихся черных и белых ячеек, соединенных последовательно в определенном порядке.

Итак, будем считать, что удельные сопротивления черных ρ_b и белых ρ_w ячеек, то есть низкорезистивной и высокорезистивной фаз, изначально заданы. Положим также, что геометрическая структура объемного элементарного блока также задана, то есть известны параметры a , b и d , после чего приступим к вычислению сопротивлений.

Рассмотрим сначала сопротивления отдельных ячеек, пользуясь формулой для вычисления сопротивления линейного проводника [41, стр.137, форм.(66.1)].

Сопротивление одной ячейки b (черной):

$$R_b = \frac{\rho_b d}{d \cdot d} = \frac{\rho_b}{d}. \quad (7)$$

Сопротивление одной ячейки w (белой):

$$R_w = \frac{\rho_w d}{d \cdot d} = \frac{\rho_w}{d}. \quad (8)$$

Найдем теперь сопротивления трубок α и β видов (рис.4б), учитывая, что ячейки в них соединены последовательно.

Число черных b ячеек в трубке вида α :

$$N_b^{(\alpha)} = \frac{a}{d}. \quad (9)$$

Число белых w ячеек в той же трубке α :

$$N_w^{(\alpha)} = \frac{b}{d}. \quad (10)$$

Сопротивление части a той же трубки:

$$R_a^{(\alpha)} = N_b^{(\alpha)} R_b = \frac{a \rho_b}{d^2}. \quad (11)$$

Сопротивление части b той же трубки:

$$R_b^{(\alpha)} = N_w^{(\alpha)} R_w = \frac{b \rho_w}{d^2}. \quad (12)$$

Полное сопротивление трубки α (части a и b соединены последовательно):

$$R^{(\alpha)} = R_a^{(\alpha)} + R_b^{(\alpha)} = \frac{a \rho_b + b \rho_w}{d^2}. \quad (13)$$

Теперь обратимся к трубке вида β , все ячейки которой – только белые w .

Число ячеек w (полное):

$$N_w^{(\beta)} = \frac{a + b}{d}. \quad (14)$$

Полное сопротивление трубки β (все ячейки соединены последовательно):

$$R^{(\beta)} = N_w^{(\beta)} R_w = \frac{(a + b) \rho_w}{d^2}. \quad (15)$$

Найдем теперь сопротивления подблоков 1, 2, 3, показанных на рис.4.

Подблок 1 состоит только из трубок вида α . Полное их число равно:

$$N_1 = \frac{a^2}{d^2}. \quad (16)$$

Полное сопротивление подблока 1 определяется параллельным соединением всех трубок α :

$$R_1 = \frac{R^{(\alpha)}}{N_1} = \frac{a \rho_b + b \rho_w}{a^2}. \quad (17)$$

Подблок 2 состоит только из трубок вида β . Полное число их число равно:

$$N_2 = \frac{ab}{d^2}. \quad (18)$$

Полное сопротивление подблока 2 определяется параллельным соединением всех трубок β :

$$R_2 = \frac{R^{(\beta)}}{N_2} = \frac{(a+b)\rho_w}{ab}. \quad (19)$$

Подблок 3 также состоит только из трубок β .

Полное их число равно:

$$N_3 = \frac{(a+b)}{d^2}. \quad (20)$$

Полное сопротивление подблока 3 определяется параллельным соединением всех трубок β :

$$R_3 = \frac{R^{(\beta)}}{N_3} = \frac{\rho_w}{b}. \quad (21)$$

Найдем теперь полное сопротивление элементарного блока R_g . Это сопротивление определяется параллельным соединением сопротивлений подблоков 1, 2, 3. Подставляя (17), (19), (21), получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_g} &= \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} = \frac{a^2}{a\rho_b + b\rho_w} + \frac{ab}{(a+b)\rho_w} + \frac{b}{\rho_w} = \\ &= \frac{[a^2(a+b) + b^2(2a+b)]\rho_w + ab(2a+b)\rho_b}{(a+b)(a\rho_b + b\rho_w)\rho_w}. \end{aligned} \quad (22)$$

Из этого выражения получаем полное сопротивление одного элементарного блока в виде:

$$R_g = \frac{(a+b)(a\rho_b + b\rho_w)\rho_w}{[a^2(a+b) + b^2(2a+b)]\rho_w + ab(2a+b)\rho_b}. \quad (23)$$

9. Удельные параметры – сопротивление и проводимость

Найдем удельные параметры материала в целом. Согласно общему определению, удельными являются параметры, приходящиеся на единицу объема вещества. Так, если единицу длины обозначить через L , то удельным будет сопротивление куба с ребрами L , объем которого соответственно равен $L \times L \times L = L^3$. Будем полагать, что единица объема углеродной компоненты шунгита заполнена рассмотренными в предыдущем разделе одинаковыми элементарными блоками, имеющими размеры $(a + b) \times (a + b) \times (a + b)$. Схема такого общего блока показана на рис.5. Все элементарные блоки упакованы в виде кубической решетки, где вплотную примыкают друг к другу. Ориентация системы координат $Oxyz$ совпадает с таковой для каждого элементарного блока. Поскольку единичный элементарный блок является симметричным по всем координатным осям, то и общий блок будет также симметричным, то есть его сопротивление по всем осям будет одним и тем же. Таким образом, направление тока для расчета можно выбрать произвольно (во всяком случае, вдоль любой из координатных осей).

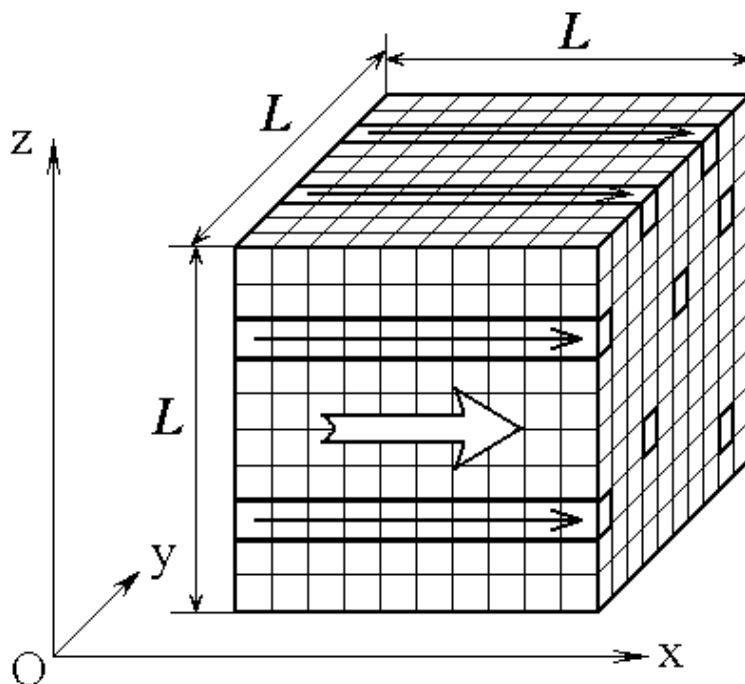


Рис.5. Схема определения удельных параметров – сопротивления и проводимости. Большой стрелкой показано направление протекания тока. Для наглядности выделены некоторые трубки тока, состоящие из одинаковых блоков.

Предположим, что ток течет вдоль оси Ox . В структуре общего блока можно выделить трубки, состоящие из совокупности следующих друг другом вдоль этой оси элементарных блоков (некоторые такие трубки выделены на рис.5 утолщенными линиями). Поскольку все трубки являются одинаковыми, то ток течет вдоль трубок без ответвлений и расщеплений. Общее сопротивление одной трубки определяется суммой сопротивлений образующих ее блоков, соединенных последовательно. Полное сопротивление всего общего блока определяется суммой сопротивлений всех входящих в него трубок, соединенных параллельно.

Выполним расчет электрических параметров общего блока. Элементарный блок (рис.4) представляет собой куб ребрами равными $(a + b)$. При этом число элементарных блоков по оси Ox равно:

$$N_x = \frac{L}{a + b}. \quad (24)$$

Число элементарных блоков на плоскости Oyz равно:

$$N_{yz} = \frac{L^2}{(a + b)^2}. \quad (25)$$

Сопротивление одной элементарной трубки тока вдоль оси Ox равно сопротивлению N_x последовательно соединенных элементарных блоков:

$$R_L = N_x R_g = \frac{L}{a + b} R_g, \quad (26)$$

где R_g определяется формулой (23).

Элементарные трубки в плоскости Oyz соединены параллельно. Все трубки одинаковые, так что при параллельном соединении сопротивление одной трубки делится на число трубок. В результате получаем общее сопротивление в виде:

$$R_S = \frac{R_L}{N_{yz}} = \frac{a+b}{L} R_g. \quad (27)$$

То есть это – полное сопротивление общего блока.

Теперь введем удельное сопротивление. Согласно общему определению [42, стр.77, форм.(9.34)], сопротивление R_S проводника длиной L с поперечным сечением S , равно:

$$R_S = \rho_S \frac{L}{S}, \quad (28)$$

где ρ_S – удельное сопротивление материала проводника. Учитывая, что здесь

$$S = L^2, \quad (29)$$

получаем:

$$R_S = \frac{\rho_S}{L}. \quad (30)$$

Эта формула позволяет найти удельное сопротивление в виде:

$$\rho_S = R_S L, \quad (31)$$

откуда, подставляя (27), получаем:

$$\rho_S = R_g (a+b). \quad (32)$$

Подставляя R_g в соответствии с формулой (23), получаем:

$$\rho_S = \frac{(a+b)^2 (a\rho_b + b\rho_w)\rho_w}{[a^2(a+b) + b^2(2a+b)]\rho_w + ab(2a+b)\rho_b}. \quad (33)$$

Полагая удельную проводимость как величину, обратную удельному сопротивлению [42, стр.78, форм.(9.37)], получаем:

$$\sigma_S = \frac{1}{\rho_S} = \frac{[a^2(a+b) + b^2(2a+b)]\rho_w + ab(2a+b)\rho_b}{(a+b)^2 (a\rho_b + b\rho_w)\rho_w}. \quad (34)$$

Как видим, удельное сопротивление ρ_S и удельная проводимость σ_S не зависят от величины единицы длины L и от поперечного размера единичной

трубки элементарного блока d , а определяются только соотношением между величинами удельных сопротивлений хорошо и плохо проводящей фаз ρ_b и ρ_w , а также между геометрическими размерами областей, занимаемых этими фазами a и b . Для расчета следует брать все величины в единой системе единиц. Так, в системе СИ все геометрические параметры a и b надо брать в метрах, а ρ_b , ρ_w – в Ом м. При этом удельное сопротивление ρ_S получается в Ом м, а удельная проводимость σ_S – в Ом⁻¹м⁻¹.

10. Зависимость удельной проводимости от удельного сопротивления высокорезистивной фазы

В предыдущем разделе получена удельная проводимость (34), выраженная через геометрические параметры бинарной карты и удельные сопротивления низко и высокорезистивной фаз. Рассмотрим теперь, как этот результат соотносится с реальными параметрами материала.

Найдем сначала параметры элементарного блока (рис.4) на основе бинарных карт, полученных для образцов №1 и №2 (рис.1). Согласно данным раздела 4, бинарная карта элементарного блока для образца №1 (рис.1г1) содержит 113 черных ячеек и 287 белых. Плоскостной блок (рис. 3в1) строится таким образом, чтобы для выполнения условий симметрии черные ячейки были сгруппированы в квадрат, сторона которого равна $\sqrt{113} = 10,6301$. Чтобы избежать дробления ячеек, на рис.3в1 квадрат заменен прямоугольником со сторонами 10 и 11 ячеек, чтобы их произведение равнялось 110, что достаточно близко к 113. При выводе формулы (34) рассматривался именно квадрат со сторонами, равными a (рис.4). При этом, учитывая, что шаг сетки разбиения на рис.1в1 и рис.1в2 равен 0,5 нм, будем считать параметр $a^{(1)}$ равным $\sqrt{113}/2 = 5,32$ нм. При этом, поскольку сторона карты на рис.1 равна 10 нм, то параметр $b^{(1)} = 10$ нм – $a^{(1)} = 4,68$ нм. Аналогичным образом для образца №2, бинарная карта которого (рис.1г2), преобразованная в плоскостной блок (рис.3в2), содержит 210 черных ячеек, получаем $a^{(2)} = 7,24$ нм, $b^{(2)} = 2,76$ нм.

Положим далее, что удельное сопротивление низкорезистивной фазы значительно меньше удельного сопротивления высокорезистивной фазы. При этом общее сопротивление объемного блока (рис.4) будет определяться, в основном, сопротивлением белых ячеек (точнее, подблоками 2 и 3, а также заполненной белыми ячейками частью подблока 1), так как сопротивление заполненной черными ячейками части подблока 1 будет пренебрежимо мало по сравнению со всеми частями объемного блока, заполненными белыми ячейками. Минимальным возможным сопротивлением обладает слой графена вдоль его плоскости. Такое сопротивление равно 10^{-8} Ом м [43, 44]. Во всех остальных случаях (разориентации слоев и участия промежутков) удельное сопротивление низкорезистивной фазы будет больше, поэтому на данном этапе для расчета примем именно это значение: $\rho_b = 10^{-8}$ Ом м.

Обратимся теперь к рис.6, где показаны зависимости удельной проводимости σ_S от удельного сопротивления высокорезистивной фазы ρ_w для образцов №1 и №2, построенные в соответствии с формулой (34). Основные кривые 1 и 2 представлены утолщенными сплошными линиями. Пунктирные кривые соответствуют предельным значениям квадратичного отклонения, полученным из усреднения длины трубок вдоль оси Ox , подобных показанным на рис.2в1 и рис.2в2 соответственно.

За основу взят симметричный плоскостной блок, рассмотренный в предыдущих разделах (рис.3в). Проектируя структуру такого плоскостного блока на все три координатные плоскости, получаем объемный элементарный блок, показанный на рис.4а. Этот блок представляет собой куб с ребрами $a + b$, в одном из углов которого находится куб меньшего размера с ребрами, равными a . Легко видеть, что проекции объемного блока на все три координатные плоскости будут одинаковыми, то есть такой блок является симметричным.

Из рисунка можно видеть, что по мере увеличения ρ_w все кривые спадают по закону, близкому к обратной пропорциональности. Зависимость для

образца №2 проходит выше зависимости для образца №1, так как образец №2 содержит большее количество ячеек высокопроводящей фазы (как это видно, например из рис.3в1 и рис.3в2). Образец №1 имеет удельную проводимость равной $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (нижняя точечная прямая), так что этой проводимости соответствует значение удельной проводимости высокорезистивной фазы, равное $\rho_w^{(1)} = 8,95 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Удельная проводимость образца №2 равна $6000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (верхняя точечная прямая), так что этому образцу соответствует значение $\rho_w^{(2)} = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

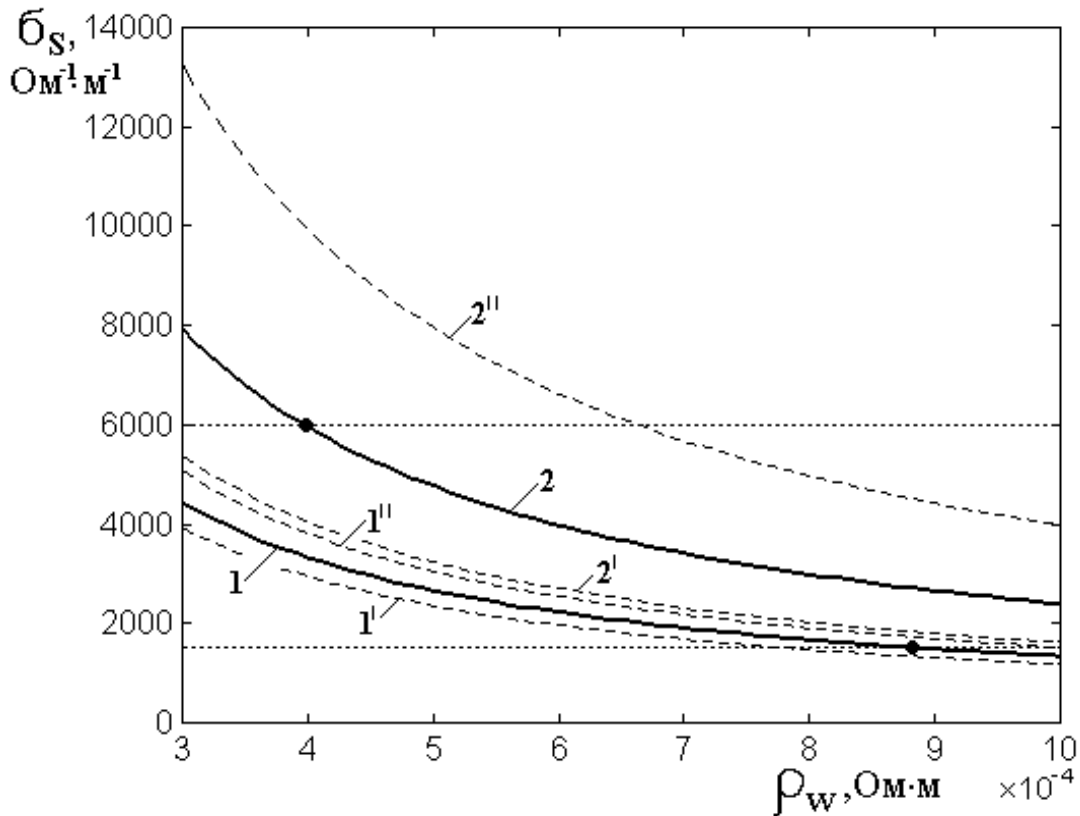


Рис.6. Зависимость удельной проводимости от удельного сопротивления высокорезистивной фазы. Удельное сопротивление низкорезистивной фазы

$$\rho_b = 10^{-8} \text{ Ом м.}$$

1, 1', 1'' – образец №1, $a^{(1)} = (5,32 \pm 1,38) \text{ нм}$, $b^{(1)} = (4,68 \pm 1,22) \text{ нм}$;

2, 2', 2'' – образец №2, $a^{(2)} = (7,24 \pm 1,95) \text{ нм}$, $b^{(2)} = (2,76 \pm 0,74) \text{ нм}$.

Горизонтальные точечные линии соответствуют значениям проводимости $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (образец №1) и $6000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (образец №2). Укрупненными точками показаны пересечения кривых 1 и 2 с соответствующими точечными линиями.

В обоих случаях высокорезистивная фаза соответствует разупорядоченному расположению графеновых слоев и атомов углерода, однако, если бы структура этой фазы всегда была одинаковой, то раздвижка по вертикали между кривыми 1 и 2 должна была бы быть значительно больше (по крайней мере – раза в два-три). Можно полагать, что сравнительная близость кривых 1 и 2 свидетельствует о различии структуры высокорезистивной фазы в этих случаях. Однако следует заметить, что в пределах квадратичных отклонений (кривые 1' и 2'') получается минимальное значение $\rho_w^{(1)} = 7,60 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, а максимальное значение $\rho_w^{(2)} = 6,70 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, так что оба значения приближаются друг к другу, хотя некоторое различие все же остается (порядка 12%).

11. Оценка удельного сопротивления высокорезистивной фазы по данным эксперимента

При проведении экспериментов полученные зависимости можно использовать в качестве калибровочных для определения удельного сопротивления высокорезистивной фазы, недостижимого другими методами. Для этого кривые 1 и 2 на рис.6 надо обратить, то есть построить зависимости не σ_S от ρ_w , а ρ_w от σ_S , подобные показанным на рис.7.

При этом в эксперименте каким-то способом (например, четырехконтактным или по сопротивлению растекания [28], [23, стр.48-50, рис.2.7]) измеряется удельная проводимость образца σ_S . Это значение откладывается по горизонтальной оси, после чего от него строится вертикальная прямая до пересечения с кривыми 1 и 2. Из точек пересечения строятся горизонтальные прямые до пересечения с вертикальной осью рисунка, что и дает искомые значения удельного сопротивления ρ_w . На рисунке показана такая процедура для $\sigma_S = 3000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Значений получается два $5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом м}$ и $8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом м}$, отличающиеся примерно в 1,6 раз. По-видимому, наиболее объективным будет среднее арифметическое из этих

значений, то есть $6,5 \cdot 10^{-4}$ Ом м. Однако следует учитывать, что в соответствии с рис.6, меньшей проводимости больше подходит кривая 1, а большей – кривая 2. Используемое на рис.7 значение проводимости $3000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ находится близко к середине значений $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ и $6000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, при которых на рис.6 строились кривые 1 и 2, так что вблизи краев диапазона между $1500 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ и $6000 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, следует вносить соответствующие поправки.

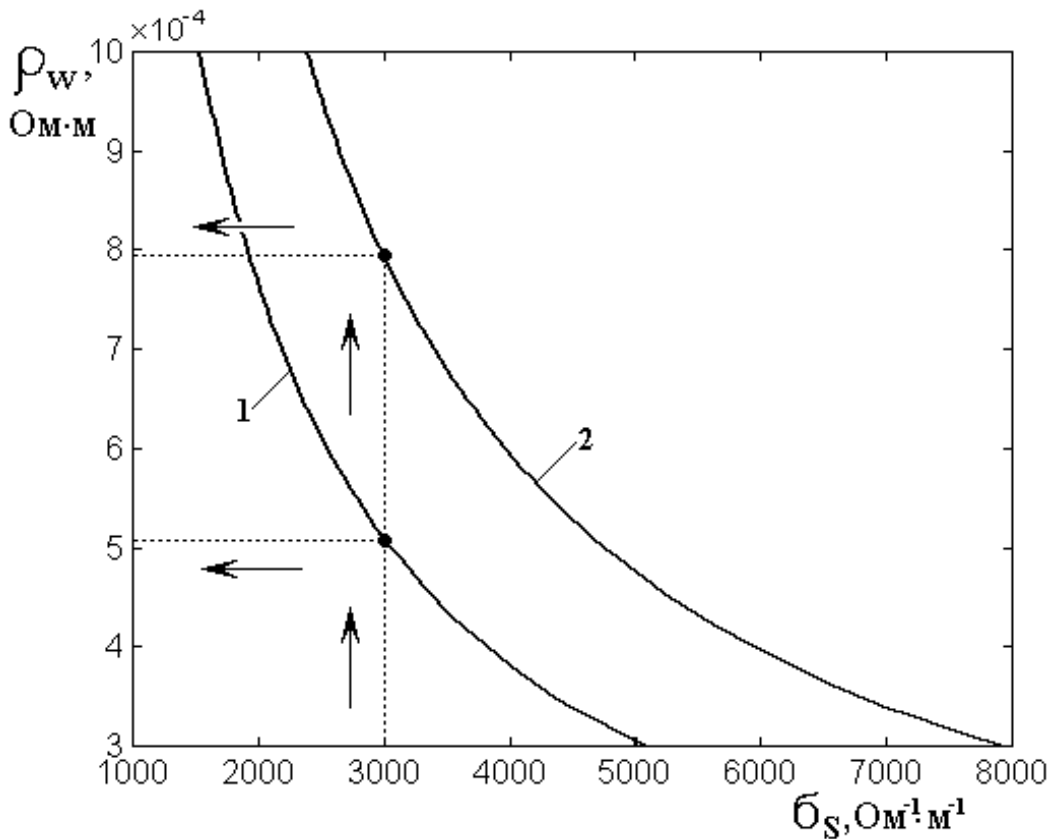


Рис.7. Обращенные зависимости, соответствующие кривым 1 и 2, приведенным на рис.6. Все параметры – те же.

Замечание. Заметим, что точность построения всей модели в целом находится между 20% и 30%, так что получаемые значения удельного сопротивления высокорезистивной фазы являются приближенными с такой же точностью. Однако все же получение таких оценочных значений следует считать вполне целесообразными, так как предложенная методика в масштабе нанометровых размеров позволяет определить параметр ρ_w , недоступный

измерению другими методами.

12. Зависимость удельной проводимости от удельного сопротивления низкорезистивной фазы

В предыдущем рассмотрении удельное сопротивление низкорезистивной фазы полагалось наименьшим из возможных, соответствующих наблюдаемому в эксперименте продольному сопротивлению слоя графена. Рассмотрим теперь, как меняется удельная проводимость углерода в целом, когда удельное сопротивление низкорезистивной фазы принимает другие значения.

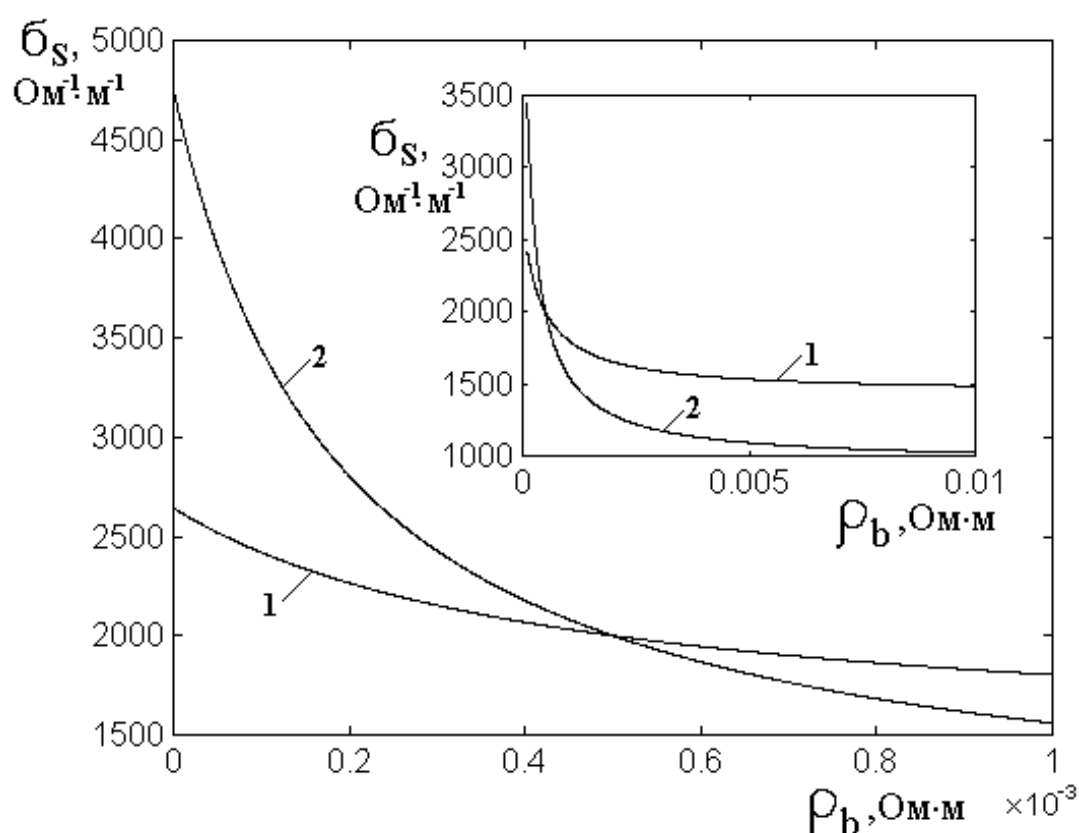


Рис.8. Зависимость удельной проводимости от удельного сопротивления низкорезистивной фазы. Удельное сопротивление высокорезистивной фазы

$$\rho_w = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом м.}$$

1 – образец №1, $a^{(1)} = (5,32 \pm 1,38) \text{ нм}$, $b^{(1)} = (4,68 \pm 1,22) \text{ нм}$;

2 – образец №2, $a^{(2)} = (7,24 \pm 1,95) \text{ нм}$, $b^{(2)} = (2,76 \pm 0,74) \text{ нм}$.

На врезке показаны те же кривые в более широком диапазоне изменения ρ_b .

Обратимся к рис.8, где показаны зависимости удельной проводимости от удельного сопротивления низкорезистивной фазы при геометрических

параметрах, соответствующих образцам №1 и №2. Удельное сопротивление высокорезистивной фазы положено средним из диапазона, исследованного на рис.6, то есть $\rho_w = 5 \cdot 10^{-4}$ Ом м.

Из рисунка можно видеть, что в обоих случаях по мере увеличения удельного сопротивления низкорезистивной фазы ρ_b удельная проводимость σ_S падает по закону, близкому к обратной пропорциональности. Падение проводимости σ_S по мере увеличения ρ_b постепенно замедляется, так что при достаточно больших значениях ρ_b проводимость σ_S стремится к постоянному значению, как это видно на врезке.

Рассмотрим вкратце физическую картину такого поведения проводимости. Так, при малом сопротивлении низкорезистивной фазы, когда оно значительно меньше сопротивления высокорезистивной фазы, сопротивление углерода в целом определяется только сопротивлением высокорезистивной фазы, так как в этом случае низкорезистивная фаза ведет себя подобно короткому замыканию. Когда сопротивление низкорезистивной фазы становится того же порядка, что и сопротивление высокорезистивной, общее сопротивление углерода увеличивается, так как короткое замыкание заменяется определенным сопротивлением. Когда сопротивление низкорезистивной фазы значительно превышает сопротивление высокорезистивной фазы, общее сопротивление углерода формируется уже в значительной степени за счет только этой фазы.

Таким образом, по мере увеличения сопротивления низкорезистивной фазы общее сопротивление углерода увеличивается, то есть общая проводимость уменьшается. Именно такое уменьшение проводимости σ_S при увеличении ρ_b и наблюдается на рис.8. Стремление проводимости к постоянному значению при достаточно больших значениях ρ_b (врезка) обусловлено тем, что в этом случае сопротивление низкорезистивной фазы становится настолько велико, что она становится подобной разрыву в цепи и в

дальнейшем формировании общего сопротивления более не участвует.

Из рисунка также видно, что для образца №1 влияние изменения ρ_b сказывается меньше, чем для образца №2. Это происходит из-за того, что общий объем низкорезистивной фазы в образце №1 меньше, чем в образце №2, так что и влияние ее сказывается слабее.

13. Некоторые практические рекомендации

Главным достоинством предложенного метода является возможность измерения удельной проводимости углерода в масштабе нескольких нанометров. Критерием применимости является сохранение постоянства параметров элементарного блока, в первую очередь концентрации ячеек той и другой фазы в масштабах поля всего изображения, получаемого с помощью электронного микроскопа. Имевшийся в распоряжении авторов микроскоп позволял получать поле размером до 100x100 нм. То есть, при размере блока 10x10 нм на полном поле изображения можно было уместить 100 таких блоков. При этом вариации параметров отдельных блоков не превышали 20%.

Уменьшение размера блока приводит к повышению разрешения, а также к упрощению расчетов, однако проверкой было установлено, что при блоке размером 5x5 нм вариации составляют уже 30%, а при дальнейшем его уменьшении еще более увеличиваются. Увеличение размера блока приводит к повышению точности измерения, однако при этом объем требуемых вычислений также увеличивается. Поэтому в исследованной авторами ситуации оптимальным был признан размер 10x10 нм.

Кроме чрезмерно малого размера блока, другим источником ошибок может явиться непостоянство параметров образца в масштабе, превосходящем поле зрения электронного микроскопа. Такое непостоянство обусловлено природным происхождением шунгита и отсутствием в его структуре правильной кристаллической решетки. В этом случае предложенный метод можно рассматривать как инструмент измерения локальной проводимости шунгита на наноуровне. При необходимости получения информации в большем пространственном масштабе следует провести несколько локальных измерений

в различных точках образца с последующим их усреднением. Тогда метод даст не только усредненную проводимость углеродной составляющей шунгита, но и пространственный размер и величину ее флуктуаций. Авторы предполагают выполнение таких измерений в качестве предмета для предстоящей работы.

Заключение

Отмечена важность задачи создания покрытий большой площади, надежно экранирующих электромагнитное излучение в широком диапазоне частот. Для решения такой задачи отмечена перспективность применения природного углеродосодержащего материала – шунгита. В качестве главного параметра, определяющего эффективность создаваемых экранов, отмечена удельная проводимость шунгитового углерода, в первую очередь, измеряемая на микроуровне. Отмечена недостаточность известных методов измерения проводимости – контактного и электросилового, позволяющих определять проводимость в масштабе не менее нескольких микрометров.

Для измерения проводимости на наноуровне предложено использовать метод высокоразрешающей растровой электронной микроскопии. В качестве первичного материала предложено использование полученных этим методом карт распределения углерода на плоском срезе образца.

Разработана методика и приведены примеры получения бинарных карт распределения двух фаз – высокопроводящей, содержащей в своей основе слои графена и низкопроводящей, состоящей из хаотически распределенных атомов углерода.

На основе бинарной карты сформирован плоскостной блок, представленный в виде правильной сетки из квадратных ячеек двух цветов – черного и белого, соответствующих высоко и низкопроводящей фазам. На плоскости блока выделены трубки тока, представляющие собой прямолинейные цепочки черных и белых ячеек, соединенных последовательно. Отмечено, что полное сопротивление блока определяется суммой сопротивлений трубок, соединенных параллельно.

Предложена процедура формирования симметричного плоскостного блока, сопротивление которого по двум перпендикулярным координатам остается постоянным. Приведена схема и выполнен расчет сопротивлений плоскостного блока. Выявлены варианты упорядочения ячеек, соответствующих максимально и минимально возможным сопротивлениям блока. Показано, что при условии значительного превышения сопротивления высокорезистивной фазы над сопротивлением низкорезистивной, основное сопротивление блока формируется за счет высокорезистивной фазы.

Предложена схема формирования симметричного объемного элементарного блока, использующего свойства симметрии плоскостного блока. Показана возможность и приведена процедура определения сопротивления такого элементарного блока на основе обобщения модели плоскостного блока.

Для отражения структуры реального шунгита в объеме предложено использование метода декомпозиции, состоящего в представлении структуры в виде набора элементарных блоков. Для определения удельного сопротивления материала в целом выполнен расчет сопротивления кубического блока, состоящего из параллельно соединенных трубок тока, образованных элементарными блоками.

Для реальных образцов шунгита из двух различных природных месторождений выполнен расчет удельного сопротивления и удельной проводимости. Исследованы зависимости удельной проводимости материала в целом от удельных сопротивлений высокорезистивной и низкорезистивной фаз. Показано, что удельная проводимость по мере увеличения вклада высокорезистивной фазы уменьшается по закону, близкому к обратной пропорциональности. Показано, что увеличение удельного сопротивления низкорезистивной фазы также приводит к уменьшению удельной проводимости, причем при достаточно больших значениях этого сопротивления удельная проводимость стремится к постоянной величине, определяемой только высокорезистивной фазой. Выполнено сравнение полученных значений с параметрами, измеренными в эксперименте

контактным методом на образцах с содержанием углерода 97%, где влияние включений кварца предполагается незначительным. Показано, что расчетные значения соответствуют измеренным с точностью до 30%. На основе выполненных измерений предложена методика определения удельного сопротивления высокорезистивной фазы углеродной составляющей шунгита на наноуровне.

Приведены некоторые практические рекомендации, касающиеся оптимального выбора размера элементарного блока и определения локального и интегрального характера измерений.

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана грантом РФФИ: 20-55-53019 ГФЕН_а.

Литература

1. Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона. *Радиотехника и электроника*. 2003. Т.48. №2. С.196-209.
2. 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.
3. 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. No.10. С.37-43.
4. Виноградов А.П. *Электродинамика композитных материалов*. Москва, УРСС. 2001.
5. Вендик И.Б., Вендик О.Г. Метаматериалы и их применение в технике сверхвысоких частот. *ЖТФ*. 2013. Т.83. №1. С.3-28.
6. 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. Vol.84. No.18. P.4184-4187.

7. Халиуллин Д.Я. *Электродинамические свойства тонких бианизотропных слоев*. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург. 1998.
8. Третьяков С.А. Электродинамика сложных сред: киральные, биизотропные и некоторые бианизотропные материалы (обзор). *Радиотехника и электроника*. 1994. Т.39. №10. С.1457-1470.
9. Антонов А.С., Панина Л.В., Сарычев А.К. Высоочастотная магнитная проницаемость композитных материалов, содержащих карбонильное железо. *ЖТФ*. 1989. Т.59. №6. С.88-94.
10. Родионов В.В. *Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами*. Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Курск. 2014.
11. Кузьменко А.П., Родионов В.В., Харсеев В.А. Гиперфуллереновые углеродные нанообразования как порошковый наполнитель для поглощения СВЧ-излучения. *Нанотехника*. 2013. №4. Выпуск 36. С.35-36.
12. 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. Vol.6. No.3. P.03037-1 03037-2.
13. Бойправ О.В., Айад Х.А.Э., Лыньков Л.М. Радиоэкранирующие свойства никельсодержащего активированного угля. *ПЖТФ*. 2019. Т.45. №12. С.52-54.
14. 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.
15. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Радиопоглощающие свойства никельсодержащего порошкообразного шунгита. *ПЖТФ*. 2009. Т.35. №9. С.44-48.
16. Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А. Микроволновые и оптические свойства многофункциональных экранов электромагнитного

излучения на основе порошкообразного шунгита. *Сборник трудов. 4-й международной конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов»*. Беларусь. Минск. 2009. С.23-25.

17. Melezhik V.A., Filippov M.M., Romashkin A.E. A giant paleoproterozoic deposit of shungite in NW Russia. *Ore Geology Reviews*. 2004. Vol.24. P.135-154.
18. Emelyanov S.G., Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Dobromyslov M.B. Mechanisms of microwave absorption in carbon compounds from shungite. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2013. Vol.5. No.4. P.04023-1 04023-3.
19. Борисов П.А. *Карельские шунгиты*. Петрозаводск, Карелия. 1956.
20. Филиппов М.М. *Шунгитоносные породы Онежской структуры*. Петрозаводск, Карельский НЦ РАН. 2002.
21. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. (ред.). *Шунгиты – новое углеродистое сырье*. Петрозаводск, Карелия. 1984.
22. Филиппов М.М., Медведев П.П., Ромашкин А.Е. О природе шунгитов Южной Карелии. *Литология и полезные ископаемые*. 1998. №3. С.323-332.
23. Голубев Е.А., Антонец И.В., Щеглов В.И. *Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов*. Сыктывкар, Изд. СыктГУ. 2017.
24. Ковалевский В.В. *Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород*. Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук. Петрозаводск. 2007.
25. 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.
26. 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.

27. Moshnikov I.A., Kovalevski V.V. Electrophysical properties of shungites at low temperatures. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2016. Vol.7. No.1. P.214-219.
28. Павлов Л.П. *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов*. Москва, Высшая школа. 1987.
29. 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. <http://jre.cplire.ru/jre/may17/11/text.pdf>.
30. 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. <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf>.
31. 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. <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/5/text.pdf>.
32. 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. <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/6/text.pdf>.
33. 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. <http://jre.cplire.ru/jre/sep18/1/text.pdf>.
34. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. (ред.). *Практическая растровая электронная микроскопия*. Москва, Наука. 1978.

35. Никольский В.В, Никольская Т.И. *Декомпозиционный подход к задачам электродинамики*. Москва, Наука. 1983.
36. Hahn W.C. A new method for calculation of cavity resonators. *J. Appl. Phys.* 1941. Vol.12. No.1. P.62-68.
37. Макеева Г.С., Голованов О.А. *Математическое моделирование электронноуправляемых устройств терагерцового диапазона на основе графена и углеродных нанотрубок*. Пенза, Изд. ПГУ. 2018.
38. Голованов О.С., 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.
39. Макеева Г.С., Голованов О.С., Ринкевич А.Б. Вероятностная модель и электродинамический анализ резонансного взаимодействия электромагнитных волн с 3D-магнитными нанокompозитами. *Радиотехника и электроника*. 2014. Т.59. №2. С.152-158.
40. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Представление удельной проводимости графеносодержащего шунгита на основе модели трубок тока. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2020. №3. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2020.3.7>
41. Калашников С.Г. *Электричество*. Москва, Наука. 1964.
42. Чертов А.Г. *Единицы физических величин*. Москва, Высшая школа, 1977.
43. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене. *УФН*. 2008. Т.178. №7. С.776-780.
44. Hill E.W., Geim A.K., Novoselov K., Schedin F., Blake P. Graphene spin valve devices. *IEEE Trans. Magn.* 2006. Vol.42. No.10. P. 2694-2696.

Для цитирования:

Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Применение метода декомпозиции для расчета проводимости шунгита на основе электронно-микроскопических карт распределения углерода. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2021. №3. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2021.3.13>