

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩЕГО ШУНГИТА
ВОЛНОВОДНЫМ МЕТОДОМ**

¹Антонец И.В., ²Голубев Е.А., ³Шавров В.Г., ³Щеглов В.И.

¹*Сыктывкарский государственный университет, Сыктывкар, Россия*

²*Институт геологии КомиНЦ РАН, Сыктывкар, Россия*

³*Институт радиотехники и электроники РАН, Москва, Россия*

E-mail: vshcheg@cplire.ru

Шунгит представляет собой углеродосодержащий минерал, занимающий по составу промежуточное положение между антрацитом и графитом [1]. Известные месторождения шунгитов находятся в Карелии (Шуньга, Максово и другие), а также в Казахстане (Коксуйское). Образование шунгита в ходе геологической истории происходило путем пропитки кварцевой породы (песка) нефтью, впоследствии окаменевшей, поэтому микроструктура шунгита представляет собой конгломерат непроводящих кварцевых частиц, разделенных прослойками углерода, обладающими проводимостью. Электронно-микроскопические исследования структуры шунгита показывают наличие пачек графеновых слоев размером до десятков нанометров. Графеновые пачки образуют слои толщиной до десятков нанометров, протяженность которых может превышать толщину на два порядка. Пространственно ограниченные совокупности непроводящих частиц, окруженных проводящими прослойками, образуют глобулы, размеры которых на порядок и более превышают размеры первичных областей. Глобулы распределяются по объему равномерно, причем промежутки между ними заполняются кварцевыми включениями или порами. По соотношению проводящей и непроводящей фаз шунгиты условно можно разделить на высокоуглеродистые (весовая концентрация углерода – более 70%), среднеуглеродистые (концентрация углерода – 30-70%) и низкоуглеродистые (концентрация менее 30%).

Различие концентрации углерода определяет проводящие свойства минерала в целом. Так в высокоуглеродистом шунгите проводимость на больших масштабах определяется непрерывной цепью последовательно соединенных между собой углеродных прослоек. В среднеуглеродистом такие непрерывные цепи могут продолжаться на значительные расстояния вплоть до нескольких расположенных последовательно друг за другом глобул, однако непрерывное замыкание цепочек уже отсутствует. В низкоуглеродистых шунгитах непрерывные проводящие цепочки ограничиваются, как правило, в пределах одной глобулы и даже только ее части. Тем не менее, вследствие высоких проводящих свойств графеновой структуры, общая проводимость образца может быть достаточно высокой, особенно в динамике, где за проводимость может отвечать механизм внутригранулярных токов [2-4].

Важнейшей областью применения шунгитов является создание высокоэффективных радиопоглощающих материалов [5-8]. При этом особенно заметное поглощение электромагнитных волн проявляется в диапазоне СВЧ. Так в работе [5] исследованы частоты от 100 кГц до 1 ГГц, причем показано, что эффективность экранирования на частотах 0.7-1.0 ГГц резко возрастает. В работе [6] в диапазоне 8-12 ГГц отмечено насыщение поглощения на постоянном уровне. В работе [7] выполнено моделирование углеродосодержащего материала, близкой к структуре шунгита, причем отмечено подобное же насыщение поглощения в диапазоне до 40 ГГц.

Несмотря на широкий круг исследований, выполненное рассмотрение является неполным. Так СВЧ свойства шунгита в работах [5,6] исследованы на частотах не выше 12 ГГц, сопоставление со статической проводимостью выполнено лишь с использованием «эквивалентной электрической схемы замещения». Роль процентного содержания углерода оставлена без должного внимания. Работа [7] выполнена не на природном шунгите, а на синтетическом шунгитоподобном материале.

Упомянутые обстоятельства побудили авторов настоящей работы выполнить исследование СВЧ свойств шунгита в более широком диапазоне частот, в том числе с привлечением данных по статическим параметрам.

В работе исследовалось отражение, прохождение и поглощение СВЧ сигнала в диапазоне частот от 8 до 70 ГГц с помощью комплекта волноводных СВЧ

спектрометров, включавших в себя генератор качающейся частоты (ГКЧ-61, 65, 68) в сочетании с индикатором КСВН и ослабления (Я2Р-67). Измерения на СВЧ проводились по методике, аналогичной описанной в работах [8, 9]. Статическая проводимость измерялась контактным методом, описанным в тех же работах.

Образцы представляли собой пластины шунгита толщиной порядка 100 нм, площадью до 2-3 квадратных сантиметров, наклеенные на стеклянные пластинки. Размеры образцов были выбраны, исходя из условия перекрытия волноводных окон соответствующих спектрометров во всем диапазоне исследованных частот. Весовая концентрация проводящего углерода в исследованных образцах составляла от 3% до 95%. Подробные измерения показали, что характеристики динамической проводимости в исследуемом диапазоне 8-70 ГГц от частоты практически не зависят, что в области перекрытия частотных диапазонов согласуется с данными работы [6].

Полученные зависимости коэффициента отражения R , прохождения T и поглощения A приведены на рисунке 1.

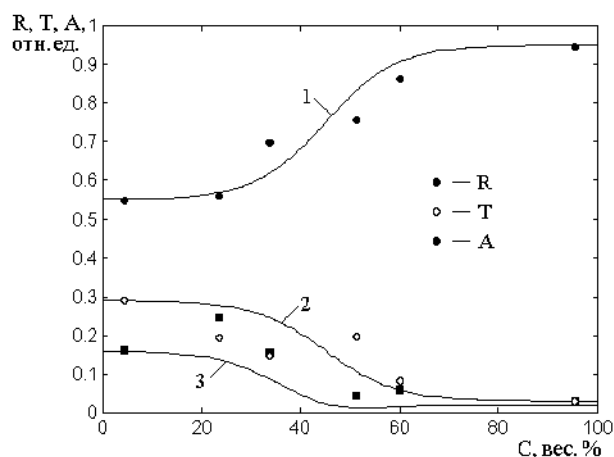


Рисунок 1 – Зависимости коэффициентов отражения R (кривая 1), прохождения T (кривая 2) и поглощения A (кривая 3) от весовой концентрации углерода

Приведенные на рисунке экспериментальные точки соответствуют среднему арифметическому из четырех значений, полученных на частотах 28, 29, 33 и 38 ГГц. Разброс данных по частоте не превышал 10%. Аппроксимирующие кривые построены по следующим эмпирическим формулам:

$$\text{кривая 1:} \quad R = 20 \cdot \text{th}[0.07 \cdot (C - 45)] + 0.75 \quad (1)$$

$$\text{кривая 2:} \quad T = -13 \cdot \text{th}[0.07 \cdot (C - 45)] + 0.16 \quad (2)$$

$$\text{кривая 3:} \quad A = 1 - R - T \quad (3)$$

Использование для описания кривых гиперболического тангенса соответствует классической картине распространения электромагнитной волны через проводящую пластину [10, 11], в предположении, что проводимость образца в целом соответствует концентрации углерода.

Приведенные кривые позволяют определить удельную проводимость образцов с помощью формулы, полученной на основе модели гранулярных токов [4]:

$$\sigma = \frac{1}{Z_0 d} \cdot \frac{2 \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad (4)$$

где R – коэффициент отражения, d – толщина пластины шунгита, Z_0 – импеданс свободного пространства в системе СИ.

Полученные значения динамической проводимости были сопоставлены с величинами статической проводимости при различных концентрациях углерода. Так при концентрации равной 95% статическая проводимость равнялась 333 См/м, а динамическая – 490 См/м. При концентрации 35% те же значения составляли 100 См/м и 51 См/м, а для концентрации 3% – 33 См/м и 23 См/м.

Можно видеть, что полученные по формуле (4) значения близки к статическим с точностью до полутора-двух раз. Возможной причиной некоторого рассогласования может быть недостаточно адекватная применимость формулы (4), которая получена для случая диэлектрической матрицы с проводящими включениями, тогда как для шунгита, особенно в области больших концентраций, положение обратное. Тем не менее, можно полагать, что формула (4) для приближенной оценки вполне пригодна.

Работа выполнена при финансовой поддержке за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 14-22-00279).

Список литературы:

1. Удивительный шунгит. // Интернет-газета «Континент». kontinentusa.com>udivitelnyj-shungit.
2. Антонец И.В., Котов Л.Н., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // ПЖТФ. 2014. Т.40. №14. С.1.
3. Антонец И.В., Котов Л.Н., Кирпичёва О.А., Голубев Е.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2015. Т.60. №8. С.839.
4. Антонец И.В., Власов В.С., Котов Л.Н., Кирпичёва О.А., Голубев Е.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Электронный «Журнал радиоэлектроники». 2016. №5. С.1-60. <http://jre.cplire.ru/jre/may16/10/text.html>,
5. Мошников И.А., Ковалевский В.В., Лазарева Т.Н., Петров А.В. // Материалы совещания «Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения северо-запада России. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН. 2007. С.272.
6. Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. Новополоцк: ПГУ. 2012. №4. С.103.
7. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами. Дисс. на соиск. уч. степ.к.ф.-м.н. Курск – 2014.
8. Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2004. Т.49. №10. 1243.
9. Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2006. Т.51. №12. С.1481.
10. Антонец И.В., Щеглов В.И. Распространение волн через тонкие слои и пленки. Сыктывкар: ИПО СыктГУ. 2010.
11. Антонец И.В., Щеглов В.И. Распространение волн через многослойные структуры. Часть первая. Прямой метод. Сыктывкар: ИПО СыктГУ. 2011.