

Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода)

© Е.А. Голубев

Институт геологии Коми научного центра УрО РАН,
Сыктывкар, Россия

E-mail: golubev@geo.komisc.ru

(Поступила в Редакцию 22 августа 2012 г.
В окончательной редакции 19 ноября 2012 г.)

Приводятся результаты изучения электропроводящих свойств с наноразмерной локальностью при наноамперных токах, а также результаты анализа связи электропроводности со структурными особенностями природного стеклоуглерода — шунгита. Использовались методы атомно-силовой микроскопии, электросиловой спектроскопии, микроскопии сопротивления растекания, рентгеноспектрального анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния. Выявлены различия в электропроводящих свойствах структурно схожих образцов шунгита, имеющих различные *PT*-условия образования. На основе анализа структурных параметров и особенностей состава шунгитов показано, что наиболее значимым для их электрофизических свойств является эффект интеркалирования примесей в пограничные слои графеновых плоскостей. Разная степень интеркалирования определяет различие типов и величин проводимости образцов.

Работа поддержана грантом Президента РФ МД-1072.2012.5, грантом РФФИ № 11-05-00432, программой РАН 12-П-5-1027.

1. Введение

Углеродные материалы характеризуются различной структурой, и их физические свойства изменяются в широком диапазоне. Среди таких материалов значительный интерес вызывает стеклоуглерод благодаря перспективам его применения в электронике. В природе обнаружен аналог стеклоуглерода — шунгит, у которого выявлены уникальные электромагнитные свойства, предоставляющие большие возможности использования его при экранировании электромагнитного излучения, а также в электротермических процессах [1–3]. Научный и практический интерес к шунгитам усилился после обнаружения в них фуллеренов [4,5] и наноразмерных фуллереноподобных, в том числе луковичных, структур [6,7]. В целом шунгит рассматривается как композит из углеродных наночастиц и разупорядоченного (турбостратного) углерода с разнообразными микро- и наноразмерными минеральными примесями (чаще всего встречаются пирит, марказит, сфалерит, кварц). В рамках данных представлений наноразмерные структуры в шунгите характеризуются деформированными графеновыми плоскостями, сложенными в пачки, которые либо замыкаются, формируя фуллереноподобные частицы (глобулы), либо встраиваются в связующие межглобулярные слои турбостратного углерода [8]. Помимо включений микроминералов в углеродной матрице шунгита в молекулярно-кластерной форме распределены примеси, оставшиеся от первичного углеводородного вещества (Cl, H, O, N, S), а также примеси кремния, железа, марганца, ванадия и других металлов и их соединений. Такая гетерогенность приводит к вариациям

локальных химических, электрофизических и других свойств.

В настоящее время в лабораторных экспериментах определено более десятка перспективных направлений практического применения шунгита, связанных с использованием его электромагнитных свойств [9]. Уменьшение размеров функциональных элементов современных приборов стимулирует изучение структуры и свойств потенциально пригодных для их изготовления природных веществ на все более локальных уровнях. На основании результатов структурных исследований шунгита выдвинуты предположения о возможных механизмах влияния его наноразмерных структур на электрофизические свойства [10,11]. Однако все имеющиеся представления основаны на изучении макроэлектрофизических свойств шунгита, определяемых размерами зоны контакта стандартных измерительных зондов при экспериментальных исследованиях. При анализе же электрофизических свойств микро- и наногетерогенных природных веществ необходимо иметь представление о распределении в них структурно-вещественных фаз и их локальных свойствах. Если первое для шунгита отражено в литературе [8,12,13], то по электрофизическим свойствам с локальностью, сравнимой с размерами структурных элементов шунгита, информация отсутствует. Это стимулировало изучение электропроводящих свойств шунгита с помощью сканирующей зондовой микроскопии методами отображения сопротивления растекания и электросиловой спектроскопии, позволяющими с высоким пространственным разрешением выявлять электрофизические свойства поверхности и эффективно применяемыми для изучения углеродных материалов [14–16].

Таблица 1. Структурные параметры и некоторые свойства шунгитового углерода (по данным [8,12,17])

Параметр	Месторождение				
	Чеболакша	Шуньга	Загогино	Максово	Нигозеро
Пористость закрытая, vol.%	3.71	7.97	Нет данных	3.84	1.39
Пористость открытая, vol.%	3.02	5.50	” ”	23.98	41.9
Пористость суммарная, vol.%	6.73	13.47	” ”	27.82	43.29
Плотность, g/cm ³	1.9	1.92	1.96	1.97	2.01
Межплоскостное расстояние d_{002} , nm	0.347	0.347	0.347	0.349	0.352
Размер ОКР*, nm	3.6 × 1.6	3.5 × 2.3	Нет данных	4.5 × 3.5	2.7 × 2.5
Размер частиц**, nm	—	80	30	80	60
Содержание примесей***, at.%	~ 3.0	~ 4.0	~ 3.5	~ 2.5	~ 3.5

* Размеры областей когерентного рассеяния приведены по данным рентгенодифрактометрии.

** Данные автора.

*** H + N + O + S + Cl + Si.

2. Образцы и методы изучения

Изучались образцы шунгита с содержанием углерода не менее 95%. Образцы отбирались из месторождений, различающихся способами формирования шунгитового вещества и PT -условиями [8,12,17], что вызвало некоторые различия между ними в структуре и составе примесей (таб. 1). Образцы из месторождений Максово, Шуньга и Чеболакша сформировались в результате миграции первичного углеводородного вещества в трещины и конденсации в них и представляют собой жильные формы залегания. Образцы из месторождений Загогино и Нигозеро в ходе геологических процессов были вторично отложены из первичных жил и находятся в виде лепешек. Кроме того, месторождения Максово и Загогино располагаются в непосредственной близости от вулканического тела, что свидетельствует о дополнительном высокотемпературном (до 500°C) прогреве шунгита в них, а шунгит из месторождения Чеболакша выделяется наибольшей величиной давления при его формировании. Дополнительно нами использовались образцы высокоориентированного пиролитического графита и промышленного стеклоуглерода с содержанием углерода 99.99%.

Исследование топографии поверхности образцов и их локальных электрофизических свойств методами отображения сопротивления растекания и электросиловой спектроскопии проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Интегра Prima (NT-MDT, Зеленоград, Россия). Для сканирования использовались кантилеверы CSG01/Pt (NT-MDT). Толщина проводящего платинового покрытия зонда составляет 30–50 nm, радиус закругления — около 30 nm. Для более контрастного выявления участков с неоднородной проводимостью напряжение смещения, прикладываемое при сканировании между зондом и поверхностью образца, изменялось от 0.2 до 6 V. Достаточным для регистрации проводящих свойств поверхности на фоне шума считался уровень силы тока 0.3 nA. Измерения проводились

на свежеосколотых поверхностях шунгитов в комнатных условиях ($t = 25–27^\circ\text{C}$, относительная влажность воздуха 60–65%). Каждый зонд предварительно тестировался на образце графита. Для повышения достоверности результатов все участки сканировались неоднократно, анализировались только те из них, для которых наблюдалась воспроизводимость изображений. Вольтамперные характеристики (ВАХ) измерялись на участках поверхности с глобулярным строением, имеющих высокую проводимость. Для этого точки регистрации характеристик контролировались по топографическим изображениям и картинам сопротивления растекания. Анализировалось не менее 25 точек регистрации ВАХ для каждого образца шунгита.

Для оценки структурных особенностей использовались ранее полученные данные рентгенодифракционных, электронографических и зондово-микроскопических исследований (табл. 1), а также проводилось изучение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) на рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). Условия регистрации спектров были следующими: He–Ne-лазер ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, мощность 20 mW), решетка спектрографа 600 штрихов на 1 mm, конфокальное отверстие 300 μm , щель спектрометра 100 μm , время экспозиции 1 s, количество циклов накопления сигнала 10, диапазон регистрации спектров 0–4000 cm^{-1} .

3. Результаты

Визуализация электропроводящих свойств на сколах образцов шунгита возможна как при положительных, так и при отрицательных потенциалах, прикладываемых к поверхности образцов. Сопоставляя топологические и токовые изображения и варьируя уровень токового контраста, электропроводящие свойства шунгитов из разных месторождений можно охарактеризовать следующим образом. Углеродная матрица шунгита в целом имеет сплошную проводимость поверхности. При этом на проводящем фоне выделяются микро- и наноразмерные

включения минералов с диэлектрическими свойствами (рис. 1). Более детальное наблюдение путей растекания тока по поверхности при последовательном увеличении уровня контраста токового изображения показывает, что ток сопоставимо хорошо протекает как по вершинам частиц, так и через участки их контактов друг с другом.

Проведено изучение локальных ВАХ образцов шунгита. Прежде всего следует отметить нелинейный вид локальных ВАХ всех образцов (рис. 2). Учитывая близкий к линейному вид локальной ВАХ стеклоуглерода, можно предположить, что основной вклад в нелинейность ВАХ при наноамперных токах вносят примеси. Просматривается явное различие вида ВАХ миграционных и вторично отложенных образцов шунгита.

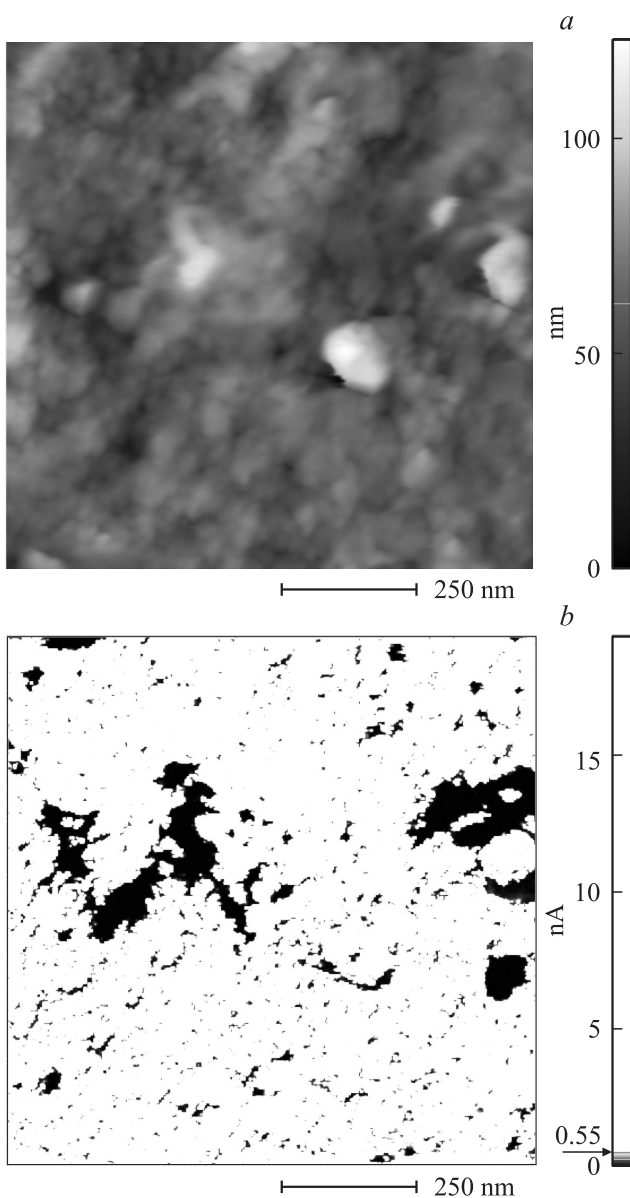


Рис. 1. Топография поверхности (а) и сопротивление растекания (b) для шунгита из месторождения Зажогино (уровень тока $I > 0.55$ nA при $U = +3$ V).

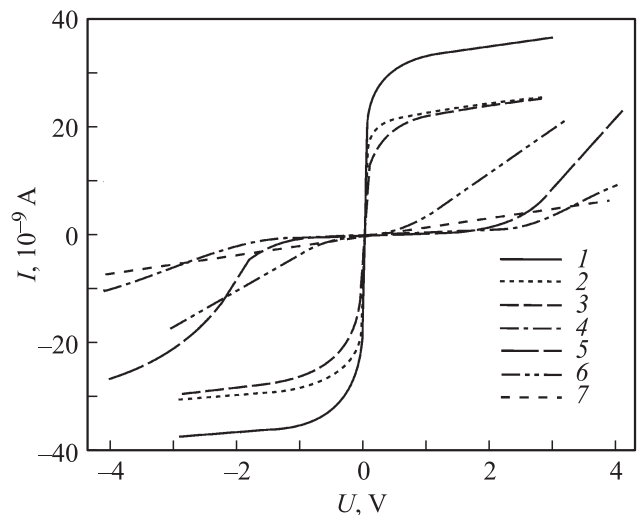


Рис. 2. Типичные вольт-амперные зависимости образцов шунгита из месторождений: Максово (1), Чеболакша (2), Шуньга (3), Зажогино (4) и Нигозеро (5), высокоориентированного пиролитического графита (6) и стеклоуглерода (7).

На типичных ВАХ миграционных образцов шунгита как при отрицательных, так и при положительных потенциалах после скачкообразного возрастания тока уже при величинах напряжения в десятые доли наноампер наблюдается его насыщение на уровнях около ± 25 nA соответственно для образцов из Шуньги и Чеболакши и ± 40 nA для шунгита из Максово. Дальнейший рост тока с увеличением напряжения незначителен. Следует заметить, что такое насыщение может быть связано с приборным эффектом, отражающим особенности получения электросилового спектра на приборе Интегра Prima при превышении определенной (возможно, индивидуальной для каждого образца) величины тока. Поскольку возможность получения альтернативной экспериментальной информации с сопоставимым разрешением на момент выполнения работы отсутствует, указанный эффект насыщения тока на ВАХ миграционных шунгитов в настоящей работе оставлен без интерпретации.

Для вторично отложенных образцов шунгита характерно очень незначительное первоначальное возрастание тока и только при достижении величины напряжения 1.5–2 V оно становится заметным. Таким образом, миграционные шунгиты при наноамперных токах обладают электропроводностью, близкой к металлическому типу. У вторично отложенных шунгитов величина сопротивления значительно больше, что определяет существенную величину порогового напряжения и делает их схожими по свойствам с полупроводниками.

Сопротивление образцов шунгита, измеренное ранее четырехзондовым методом [1] и по стандартной четырехзондовой схеме, имеет характерные величины от десятых долей до единиц Ω (табл. 2). При определении величины сопротивления по ВАХ, полученным с помощью АСМ (табл. 2), необходимо помимо сопротивления

Таблица 2. Сопротивление образцов шунгита и стеклоуглерода (СУ) при наноамперных (R) и при амперных (R^*) токах

Сопротивление	Месторождение					СУ
	Загогино	Максово	Нигозеро	Шуньга	Чеболакша	
R , МΩ	80.0	0.6	400.0	2.0	1.8	800.0
R^* , Ω	—	0.1	0.45	0.06	0.17	

образца учитывать сопротивление зонда и сопротивление контакта между ними. Сопротивление используемых в работе кантилеверов было оценено в работе [16] и составляет десятки Ω. Аналогично рассмотренному в [16] случаю, учитывая величину регистрируемого в нашей работе сопротивления, превышающего на порядки сопротивление образцов, можно утверждать, что основной вклад в сопротивление вносит сопротивление контакта зонда и образца. Однако ввиду идентичных характеристик зондов сопротивление контакта определяется преимущественно свойствами поверхности образца, поэтому в целом измеренные величины сопротивления отражают электрофизические свойства образцов шунгита. Дополнительным аргументом в пользу достоверности полученных результатов служит то, что последовательности образцов по мере роста сопротивления, измеренного как с макроучастков, так и по локальным ВАХ, в целом идентичны (табл. 2). Исключение составляет шунгит из Шуньги, который при измерении ВАХ по стандартной схеме показывает наименьшее сопротивление, а при измерении ВАХ с помощью кантилевера значительно уступает по электропроводящим свойствам образцу из Максово и имеет сходное сопротивление с образцом из Чеболакши. Однако он в обоих случаях входит в число трех образцов ми-

грационного шунгита, характеризующихся наименьшим сопротивлением.

Для ВАХ образцов из разных месторождений можно отметить и некоторые индивидуальные особенности. Для шунгита из месторождения Загогино наблюдается несимметричность ВАХ, т.е. для одних и тех же значений напряжения противоположной полярности величина тока различна. В области как положительных, так и отрицательных напряжений у шунгитов из Загогино (практически в половине измеренных точек) и Чеболакши (в нескольких измеренных точках) существует гистерезис ВАХ (рис. 3). Для ранее описанных структурно схожих наногранулированных композитов металл–диэлектрик гистерезис ВАХ объясняется процессами поляризации диэлектрической составляющей [18]. Можно предположить, что в точках измерения таких ВАХ количество примесных элементов (хлора, азота, кислорода, серы) локально достигало существенных для изменения электропроводящих свойств поверхности значений. ВАХ некоторых участков поверхности шунгита из Максово обнаруживают скачок сопротивления практически на порядок при значении напряжения более 3 В и силе тока 40 нА.

4. Обсуждение результатов

К основным факторам, которые определяют электропроводящие свойства дисперсных углеродных материалов, относятся: 1) площадь поверхности, т.е. суммарная площадь внешних и внутренних (внутренняя пористость) поверхностей первичных углеродных частиц либо их агрегатов; 2) степень структурной упорядоченности, определяемая по близости межплоскостных расстояний в графеновых пачках к графитовым и размерами областей когерентного рассеяния (ОКР); 3) химическая природа поверхности. Электропроводность углеродных материалов уменьшается с увеличением концентрации на поверхности гетероэлементов и других непроводящих примесей и, наоборот, увеличивается при наличии примесей металлов.

Сравнение данных табл. 1 с результатами изучения электрофизических свойств не обнаруживает закономерной зависимости величин сопротивления и вида ВАХ от величин внешней и внутренней пористости, оцененных как открытая и закрытая пористости соответственно, и степеней структурного упорядочения шунгитов.

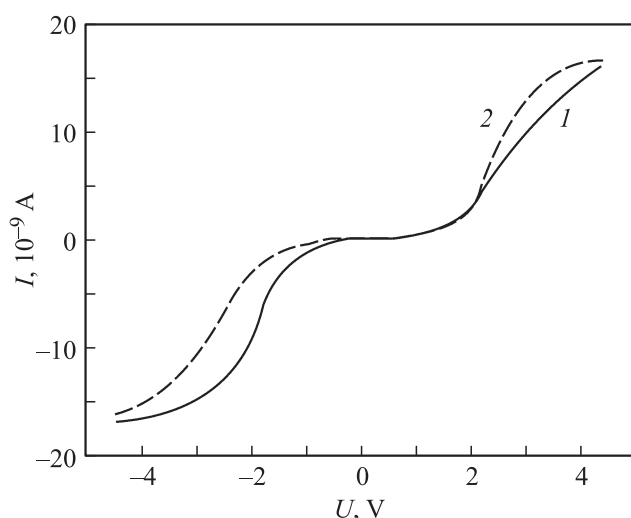


Рис. 3. Гистерезис на ВАХ шунгита из Загогино, характеристики получены в одной точке при повышении напряжения от минимального значения к максимальному (кривая 1) и при обратном понижении напряжения (кривая 2).

В частности, межплоскостные расстояния d_{002} показывают, что наиболее упорядоченная структура графеновых пачек свойственна образцам из Зажогино, Шуньги и Чеболакши. Они характеризуются наиболее близкими к графитовым межплоскостными расстояниями, однако имеют существенно отличный характер проводимости и обладают большей величиной сопротивления, чем менее упорядоченный шунгит из Максово. Размеры ОКР в целом соответствуют последовательности изменения характера проводимости образцов, однако различия размеров малы, при этом самые большие ОКР у шунгита из Максово менее упорядочены. Как правило, первичные агрегаты образуют вторичные агрегаты, размеры которых достигают десятков и сотен нанометров. Однако различия величин вторичных агрегатов, выявляемых на зондово-микроскопических изображениях как наноразмерные глобулярные частицы (рис. 1), также не позволяют объяснить результаты нашего исследования. При этом как первичные, так и вторичные частицы агрегируют настолько плотно, что формируются контактные электропроводящие пути. Следует отметить и роль туннельного эффекта, когда при отсутствии физического контакта между частицами, но при достаточно малых межчастичных зазорах электроны могут туннелировать через такие зазоры. Это приводит к формированию всесторонней электропроводящей сети в углеродной матрице шунгитов.

В теоретических моделях шунгит преимущественно рассматривается в качестве абстрактного углеродного материала. В реальности шунгит представляет собой агломерат частиц проводящей фазы с диэлектрическими примесями. Основным проводником электрического тока в шунгите является углерод с графитоподобной структурой. Атомы углерода на краях плоскостей графеновых слоев имеют свободные валентности. Это способствует присоединению к ним углеродных атомов, входящих как в отдельные плоские слои, расположенные вне пачек, так и в атомарные цепи. Такие структурные фрагменты заполняют промежутки между графеновыми пачками, цементируя их в одно целое и формируя неупорядоченную (турбостратную) фазу углерода в шунгите. Кроме того, к свободным валентностям атомов углерода на краях графеновых плоскостей присоединяются гетероатомы и атомы H, Si, Fe, K и т. д. Роль диэлектрических примесей выполняют прежде всего SiO_2 и структурные фрагменты на краях графеновых плоскостей, содержащие связи C–O, C–H, C–N, C–Cl и C–S. Поэтому, несмотря на то что предварительное рассмотрение третьего фактора, химического, показывает, что общее количество примесей и их качественный состав в целом схожи (табл. 1), а небольшие различия в содержании примесей (от 0.5 до 1.5 at.%) не могут вызвать столь существенного расхождения электропроводящих свойств, необходимо проанализировать химический фактор более детально.

5. Распределение примесей в шунгите

Как уже упоминалось, примеси в шунгите присутствуют в двух основных формах. Во-первых, это изолированные включения микро- и нанометровых размеров [8,12]. Во-вторых, это практически равномерно распределенные атомные кластеры и молекулы, либо связанные с графеновыми пачками, либо образующие локальные субнанометровые кластеры [8].

При изолированном распределении примесей в виде минеральных фаз субмикро- и микрометровых размеров их влияние на электропроводящие свойства образцов можно считать минимальным. Они лишь локально влияют на проводящие свойства поверхности, так как при взаимодействии зонда с участком, занятым диэлектрическим минеральным включением (рис. 1), электрического контакта не происходит. В целом же в образце имеется значительное количество альтернативных путей протекания, и ток всегда может обойти такое включение, что наблюдается и на картинах отображения сопротивления растекания. Равномерно распределенные в углеродной матрице шунгита атомарно-молекулярные формы примесей оказывают более существенное влияние, так как вносят структурные изменения в строение графеновых пачек и участвуют в формировании токопроводящих путей. Например, примеси диэлектриков блокируют часть из них. Поэтому наиболее информативными для оценки влияния примесей являются данные о способах их распределения в матрице шунгитового углерода.

По данным высокоразрешающей микроскопии примесные элементы в шунгитовом углероде образуют интеркалаты, внедренные между графеновыми слоями углерода, и наноразмерные кластеры, обособленные в пределах углеродного слоя [8]. Водород и гетероатомы входят в состав шунгитового углерода преимущественно в форме функциональных групп или структурных элементов, образующих мостиковые связи и химически связывающих структурированные углеродные фрагменты [12]. Об этом же свидетельствуют результаты изучения шунгитового углерода в образцах из Максово, Нигозера, Шуньги и Чеболакши методом характеристических потерь энергии электронов (EELS) [8,19]. Показано, что возможность нерегулярного вхождения в структуру графеновых слоев в шунгите водорода и гетероэлементов, не полностью удаленных в ходе природных процессов карбонизации и графитизации исходного углеводородного вещества, мала, так как спектры не содержат различных пиков атомов гетероэлементов.

Содержание примесей в углеродной матрице образцов шунгита из разных месторождений варьируется от 2 до 4 at.% (табл. 1). В целом такого количества примесей достаточно для значимого влияния на электрофизические свойства углеродного вещества при наноамперных токах. Наименьшее количество примесей содержится в шунгите из месторождения Максово, однако разница в содержании примесей по сравнению с образцами шунгита из других месторождений мала. Поэтому, опираясь только на содержание примесей, нельзя объяс-

нить выявленные различия локальных электропроводящих свойств. Кроме того, значительная разница в количестве примесей для образцов шунгита из Шуныги и Чеболакши при одинаковом характере проводимости свидетельствует о том, что существенным является и способ вхождения примесей в структуру шунгитового углерода. Оценка характера вхождения примесей была проведена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния.

6. Спектроскопия КРС шунгита

Спектры комбинационного рассеяния образцов шунгита имеют характерный для некристаллических углеродных материалов вид (рис. 4). Наблюдаются две полосы при 1330 и 1600 cm^{-1} . Полоса при 1600 cm^{-1} (G -полоса) обусловлена тангенциальными валентными колебаниями атомов углерода в шестиугольниках графеновых плоскостей и появляется в спектрах КРС углеродных материалов с sp^2 -связями [20]. Сдвиг этой полосы в высокочастотную область (обычное ее положение для графита — при 1580 cm^{-1}) обусловлен малыми размерами пачек графеновых слоев (аналогов кристаллитов графита) — величиной порядка единиц нанометров (табл. 1). Полоса при 1330 , cm^{-1} (D -полоса) появляется при наличии алмазоподобных sp^3 -связей и в данном

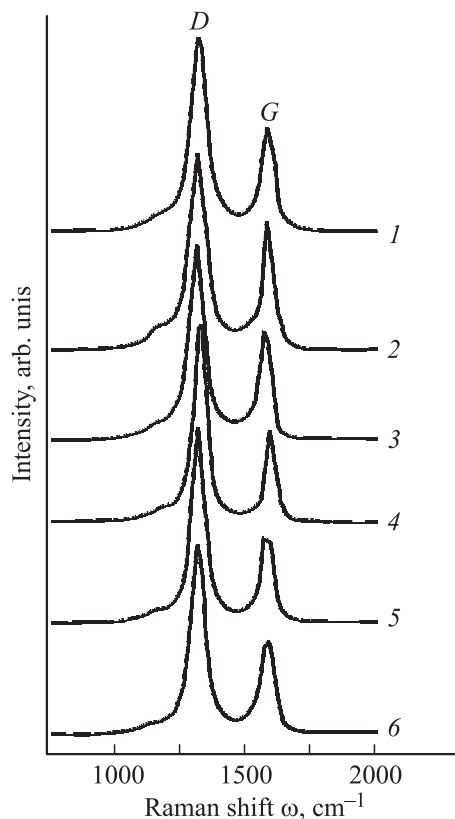


Рис. 4. Спектры КРС образцов шунгита из месторождений Максово (1), Чеболакша (2), Шуныга (3), Нигозеро (4), Загогино (5), а также стеклоуглерода (6).

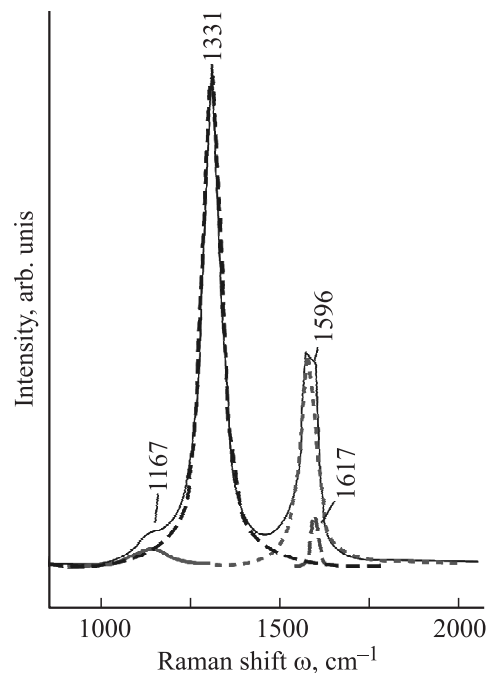


Рис. 5. Пример компьютерной декомпозиции спектра КРС шунгита из Загогино.

случае отвечает аморфному структурному состоянию углерода. Соотношение интенсивностей D - и G -полос традиционно используется для оценки степени упорядоченности углеродных материалов. В нашем случае расчет производился по высоте наблюдаемых пиков (абсолютных максимумов) интенсивности. Из приведенных в табл. 3 результатов расчета отношения интенсивностей полос D и G видно, что структура шунгитов в большей степени разупорядочена. При этом степени упорядочения, определяемые по соотношению интенсивностей полос, так же как и степени структурного совершенства графитоподобной составляющей, оцениваемые из соотношений полуширин G -полос, в целом сходны и не соответствуют последовательности изменения проводящих свойств образцов шунгитов.

На высокочастотных склонах полос при 1600 cm^{-1} у всех образцов шунгита наблюдается плечо либо уширение, свидетельствующее о том, что эта полоса является композиционной. С помощью компьютерной декомпозиции спектров, пример которой приведен на рис. 5, рядом с полосой 1600 cm^{-1} выявляется полоса с частотой около 1620 cm^{-1} , которая появляется при нарушениях трансляционной симметрии в деформированных графеновых слоях. Такие нарушения в стеклоуглероде связываются с дефектами структуры, вызванными обрывами графеновых сеток при контактировании с аморфной углеродной составляющей [20,21], а в шунгитовом углероде интерпретируются как результат интеркалирования примесей в пограничные слои графеновых пачек [21].

Отношение интенсивностей указанных линий I_{1600}/I_{1620} позволяет оценить соотношение количества внутренних слоев в графеновых пачках и слоев, погра-

Таблица 3. Положение максимумов ω и ширина на полувысоте δ , а также отношения интенсивностей I полос, полученные с помощью компьютерной декомпозиции спектров КРС образцов шунгита

Образец	$\omega_{1330}, \text{cm}^{-1}$	$\delta_{1330}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{1600}, \text{cm}^{-1}$	$\delta_{1600}, \text{cm}^{-1}$	I_{1330}/I_{1600}	$\omega_{1200}, \text{cm}^{-1}$	$\delta_{1620}, \text{cm}^{-1}$	I_{1600}/I_{1620}
Загогино	1331	50	1596	62	2.4	1167	1617	3.0
Максово	1331	82	1600	66	1.9	1176	1620	11.5
Нигозеро	1328	54	1599	52	2.3	1184	1610	2.5
Шуныга	1333	72	1597	66	2.1	1176	1617	5.8
Чеболакша	1328	82	1599	74	1.6	1185	1613	5.9
СУ	1329	70	1601	82	1.9	1155	—	—

ничных с интеркалированным веществом. Чем больше величина отношения I_{1600}/I_{1620} , тем более „чистыми“ являются углеродные слои в шунгите: соответственно примесные атомы меньше влияют на свойства графеновых слоев. Результаты оценки приведены в табл. 3. Видно, что по величинам отношения I_{1600}/I_{1620} образцы разделяются на три группы. К первой группе относится шунгит из Максово, у которого отношение I_{1600}/I_{1620} почти в 2 раза превосходит таковое для образцов из второй группы. К ней относятся образцы шунгита из Шуныги и Чеболакши, у которых величина I_{1600}/I_{1620} практически одинакова и в 2 раза превосходит это отношение для образцов из третьей группы (Загогино и Нигозеро). Такое разделение однозначно сопоставляется с разделением образцов шунгита по результатам измерения их проводящих свойств.

Таким образом, соотношение интенсивностей полос при 1600 и 1620 cm^{-1} позволяет разделить образцы шунгита на три группы по степени „чистоты“ граничных графеновых слоев в полном соответствии с видом вольт-амперных кривых при наноамперных токах. О менее существенном влиянии на проводящие свойства шунгита дефектов углеродной матрицы, не связанных с примесями, свидетельствует отсутствие плеча при 1620 cm^{-1} в спектре промышленного стеклоуглерода, имеющего более аморфизованное графитоподобное строение, чем шунгит. Кроме того, нарушение проводимости на дефектных участках, содержащих углеродные атомы, является не столь существенным еще и по той причине, что здесь контактируют проводящие структурные фрагмен-

ты, хотя и, вероятно, с разными типами и величиной проводимости. Примесные атомы гетероэлементов, которые относятся к диэлектрикам, способны внести значимый вклад в изменение степени и характера проводимости глобулярных участков углеродной матрицы при наноамперных токах (рис. 6).

Наиболее существенное уменьшение уровня дефектности границ графеновых пачек в шунгите из Максово является следствием воздействия наиболее высоких температур при формировании вещества в ходе процессов карбонизации и графитизации. Молекулярная структура шунгита из Максово максимально очистилась от примесных элементов, вероятно сконцентрировавшихся в изолированные кластеры. В подвергавшемся подобному температурному воздействию шунгите из месторождения Загогино не произошло вытеснения примесей за пределы графеновых пачек в сходной с шунгитом из Максово степени. Причиной является то, что в процессе вторичного переотложения первичного миграционного углеродного вещества вновь произошло загрязнение примесями. Такова же причина и наименьшей проводимости у шунгита из Нигозера. Отсутствие вторичного загрязнения способствовало высокому уровню электропроводности у образцов шунгита из Шуныги и Чеболакши.

7. Заключение

Образцы шунгита, сходные по составу и структурным параметрам углеродной матрицы, но различающиеся *РТ*-условиями образования, имеют разные электрофизические свойства. Эти различия наиболее существенны при малых (наноамперных) токах. Вольт-амперные зависимости систем проводящий кантилевер–поверхность шунгита для образцов из разных месторождений различаются по степени нарастания величины тока с ростом напряжения любой полярности. Агрегаты углеродных глобул формируют всестороннюю электропроводящую сеть в шунгитовом веществе (преимущественно в виде цепочек контактирующих частиц). Тип проводимости при малых токах существенно определяется интеркаляцией примесных элементов по границам графеновых слоев, и в значительно меньшей степени наноразмерными структурными особенностями. В силу этого в моделях электропроводности шунгитового углерода следует

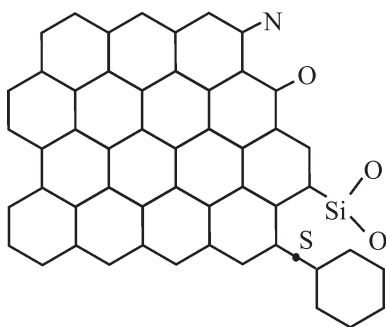


Рис. 6. Схематическое изображение внедрения примесей на краях графеновых слоев в шунгите.

учитывать влияние примесных атомов, прежде всего водорода и гетероэлементов, блокирующих часть путей растекания тока на границах графеновых пачек. Объяснением наименьшего насыщения примесями границ графеновых пачек в шунгите из Максова может служить то, что в ходе процессов карбонизации и графитизации молекулярная структура максимально очистилась от примесных элементов, сконцентрировавшихся в изолированные кластеры, чему способствовало высокотемпературное воздействие при формировании этого шунгита.

Автор благодарит Л.Н. Котова и В.А. Буханцова (Сыктывкарский государственный университет) за измерение вольт-амперных характеристик стандартным четырехзатжимным методом и С.И. Исаенко (Институт геологии Коми НЦ УрО РАН) за проведение исследований методом КРС.

Список литературы

- [1] Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнова, А.З. Зайденберг, Н.Н. Рожкова, Г.Б. Стефанович. ФТТ **36**, 234 (1994).
- [2] Л.С. Парфеньева, Т.И. Волконская, В.В. Тихонов, И.Н. Куликова, И.А. Смирнов, Н.Н. Рожкова, А.З. Зайденберг. ФТТ **36**, 1150 (1994).
- [3] В.И. Березкин, П.П. Константинов, С.В. Холодкевич. ФТТ **39**, 1783 (1997).
- [4] P.R. Buseck, S.J. Tsipursky, R. Hettich. Science **257**, 215 (1992).
- [5] С.В. Холодкевич. Хим. технология **330**, 340 (1993).
- [6] А.З. Зайденберг, В.В. Ковалевский, Н.Н. Рожкова, А.Г. Туполев. ЖФХ **70**, 107 (1996).
- [7] В.В. Ковалевский. ЖНХ **39**, 28 (1994).
- [8] В.В. Ковалевский. Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород. Докт. дис. Петрозаводск (2007). 350 с.
- [9] Г.Н. Зайцев, В.В. Ковалевский. В сб.: Геология и полезные ископаемые Карелии. В. 9 / Под ред. А.И. Голубева. Изд-во КарНЦ РАН, Петрозаводск (2006). С. 135.
- [10] В.И. Березкин. Формирование, строение, свойства замкнутых частиц углерода и структур на их основе. Докт. дис. Новгород (2009). 330 с.
- [11] А.Г. Туполев, Н.Н. Рожкова. В сб.: Геология и полезные ископаемые Карелии. В. 11 / Под ред. А.И. Голубева. Изд-во КарНЦ РАН, Петрозаводск (2008). С. 249.
- [12] М.М. Филиппов. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Изд-во КарНЦ РАН, Петрозаводск (2002). 280 с.
- [13] Е.А. Голубев, В.Н. Филиппов. В сб.: Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н.П. Юшкина. Наука, СПб. (2005). С. 337.
- [14] S. Banerjee, M. Sardar, N. Gayathri, A.K. Tyagi, Baldev Raj. Appl. Phys. Lett. **88**, 062 111 (2006).
- [15] M. Ahmad, S.A. Han, D.H. Tien, J. Jung, Y. Seo. J. Appl. Phys. **110**, 054 307 (2011).
- [16] В.В. Швец, О.В. Сеницына, Г.Б. Мешков, И.В. Яминский. Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия **6**, 70 (2010).
- [17] Шунгиты — новое углеродистое сырье / Под ред. Ю.А. Соколова. Карелия, Петрозаводск (1984). 182 с.
- [18] С.А. Гриднев, А.Г. Горшков, М.Н. Копытин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 1130 (2006).
- [19] V.V. Kovalevski, P.R. Buseck, J.M. Cowley. Carbon **39**, 243 (2001).
- [20] A.C. Ferrari, J. Robertson. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**, 2477 (2004).
- [21] С.В. Холодкевич, В.В. Поборчий. Письма в ЖТФ **20**, 3, 22 (1994).