

07

Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот

© И.В. Антонец¹, Е.А. Голубев², В.Г. Шавров³, В.И. Щеглов^{3,¶}¹ Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия² Институт геологии им. акад. Н.П. Юшкина Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия³ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

¶ E-mail: vshcheg@cplire.ru

Поступило в Редакцию 23 мая 2017 г.

Представлены результаты экспериментального исследования проводимости тонких пластин графеносодержащего шунгита. Измерения выполнены на постоянном токе и при отражении волны СВЧ. Показано, что при малом содержании углерода динамическая проводимость шунгита близка к статической, а при большом превышает таковую более чем на порядок. Данные интерпретированы на основе структурных составляющих шунгита.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.09.46060.16883

Шунгит представляет собой углеродсодержащий минерал, обладающий сложной структурой [1,2]. Его электрические свойства определяются разветвленной сетью проводящих прослоек углерода между хаотически разбросанными непроводящими включениями кварца. Прослойки углерода образованы пачками графеновых слоев, группирующихся в округлые глобулы. На микроуровне размеры этих трех структурных составляющих сильно различаются. Так, типичные размеры графеновых пачек не превышают десятка нанометров, размеры глобул составляют десятки и сотни нанометров, протяженность прослоек углерода — до тысячи нанометров и более [2].

Важнейшей областью технического применения шунгитов является создание на их основе радиопоглощающих экранов, особенно эффективных в диапазоне СВЧ [3–6]. Так, в работе [3] показано, что эффек-

тивность экранирования резко возрастает вблизи 0.7–1.0 GHz (на два порядка по сравнению с эффективностью при более низких частотах). В [4] в интервале 8–12 GHz отмечено насыщение поглощения на постоянном достаточно высоком уровне. В работах [5,6] на основе моделирования углеродсодержащего материала, близкого к структуре шунгита, отмечено насыщение поглощения на частотах до 40 GHz.

Следует отметить, однако, неполноту приведенных работ. Так, параллель величины проводимости с концентрацией углерода не рассмотрена. Соотношение динамической и статической проводимости не исследовано. Диапазон частот при исследовании реального шунгита не превышает 10–12 GHz. Роль структурных составляющих не выявлена.

В то же время слоистость структуры углеродной составляющей шунгита приводит к формированию достаточно протяженных, но часто разрываемых проводящих каналов. Для обеспечения статической проводимости шунгита на постоянном токе требуется замыкание таких каналов друг на друга. Для обеспечения динамической проводимости в диапазоне СВЧ достаточно циркуляции токов внутри каналов без их взаимного перекрытия. В качестве аналогии можно указать на высокую динамическую проводимость гранулированных пленок металл–диэлектрик [7], обеспечиваемую механизмом внутригранулярных токов [8], т.е. можно ожидать, что за счет структурных составляющих динамическая проводимость шунгита, а следовательно, и его экранирующие характеристики будут достаточно высокими даже в отсутствие прямого контакта по постоянному току.

Настоящая работа посвящена исследованию динамической проводимости шунгита в широком диапазоне частот в сопоставлении со статической проводимостью, в том числе с оценкой роли структурных составляющих.

В экспериментах исследовались отражение, прохождение и поглощение СВЧ-сигнала в диапазоне частот от 8 до 70 GHz с помощью комплекта спектрометров, включавших в себя генератор качающейся частоты (ГКЧ-61, 65, 68) в сочетании с индикатором коэффициента стоячей волны напряжения и ослабления (Я2Р-67). Измерения на СВЧ проводились по методике, описанной в [9]. Статическая проводимость измерялась контактным методом, также описанным в [9].

В работе изучались образцы из природных месторождений, подобные описанным в работах [1,2]. Исследовались три серии образцов, каждая по 3–5 штук из одного месторождения, различающиеся весовой

концентрацией углерода. В образцах первой серии такая концентрация составляла от 30 до 95 wt.%, в образцах второй серии — от 3 до 62 wt.%, в образцах третьей — порядка 24 wt.%. Таким образом, набор образцов обеспечивал перекрытие по концентрации углерода в диапазоне от 3 до 95%. Первоначально образцы вырезались в виде пластин размером $1 \times 1 \times 0.1$ см. Такой размер выбирался исходя из перекрытия волноводных окон соответствующих спектрометров во всем диапазоне частот, кроме 8–12 GHz, где перекрытие составляло около 50%. Пластины шунгита после зеркальной шлифовки и полировки наклеивались канадским бальзамом на стеклянные пластинки толщиной 1 mm. Далее выполнялась тонкая шлифовка получившейся двухслойной структуры со стороны пластины шунгита до его толщины 20–50 μm , что контролировалось путем наблюдения торцевой поверхности пластины с помощью оптического микроскопа. Такая толщина выбиралась исходя из примерно одинакового порядка уровней отраженного и проходящего сигналов, что снижало ошибку измерений. После окончательной шлифовки и полировки образцы промывались в спирте и дистиллированной воде аналитического качества с использованием ультразвуковой ванны.

Измерения показали, что характеристики динамической проводимости в диапазоне 8–70 GHz от частоты практически не зависят, что согласуется с данными работы [4].

Полученные зависимости коэффициентов отражения R , прохождения T и поглощения A от весовой концентрации углерода C приведены на рис. 1. Здесь экспериментальные точки соответствуют среднему арифметическому из четырех значений на частотах 28, 29, 33 и 38 GHz, а пределы ошибки отражают разброс данных, полученных на разных частотах с учетом уровня шума.

Аппроксимирующие кривые построены по следующим эмпирическим формулам:

$$R = 20 \operatorname{th}[0.07(C - 45)] + 0.75,$$

$$T = -13 \operatorname{th}[0.07(C - 45)] + 0.16,$$

$$A = 1 - R - T.$$

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

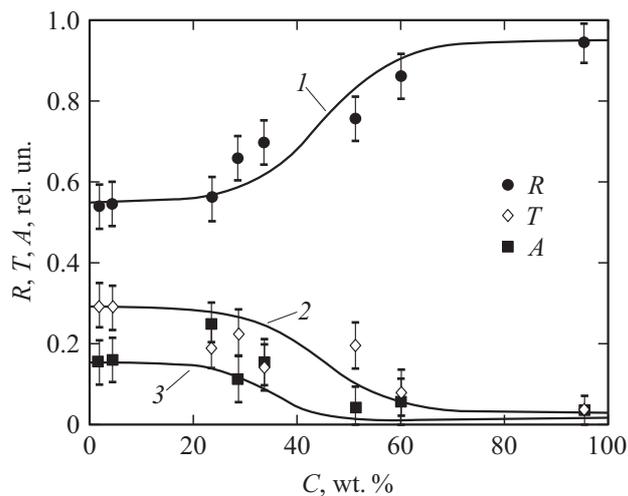


Рис. 1. Зависимости коэффициентов отражения R (1), прохождения T (2) и поглощения A (3) от весовой концентрации углерода C .

Из рисунка видно, что отражение и прохождение испытывают резкий перегиб зависимости в окрестности концентрации, соответствующей 40–50 wt.% углерода. Это близко к порогу перколяции в теории протекания [11]. Так что можно полагать, что проводимость шунгита соответствует модели независимых проводящих областей, смыкающихся по мере их увеличения, т. е. в формировании проводимости участвуют две меньшие по размеру структурные составляющие: графеновые пачки и глобулы.

Приведенные на рис. 1 кривые позволяют оценить динамическую проводимость образцов σ_d с помощью упрощенной формулы, полученной по модели гранулярных токов для пленки, содержащей металлические гранулы в диэлектрической матрице [8]:

$$\sigma_d = \frac{1}{Z_0 d} \frac{2\sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}, \quad (1)$$

где R — коэффициент отражения, d — толщина пластины шунгита, Z_0 — импеданс свободного пространства (единицы в системе СИ).

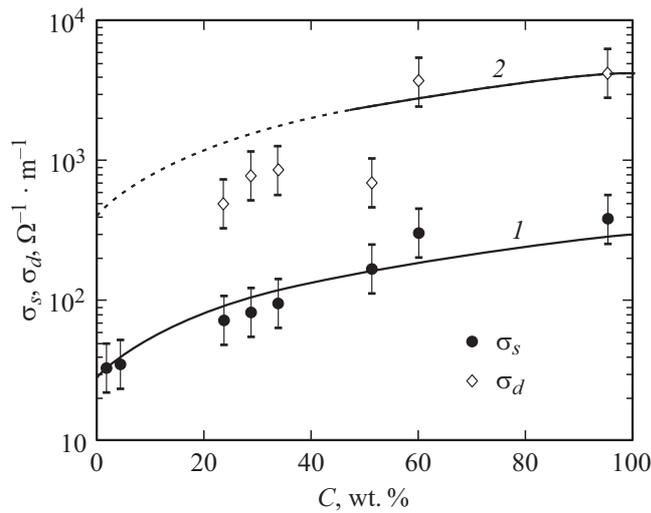


Рис. 2. Зависимости статической σ_s (1) и динамической σ_d (2) проводимости от весовой концентрации углерода C .

С целью выявления роли структурных составляющих в настоящей работе было проведено сравнение динамической проводимости со статической. Результаты сравнения иллюстрируются рис. 2, где показаны зависимости динамической σ_d и статической σ_s проводимости от весовой концентрации углерода C .

Аппроксимирующие кривые построены по следующим эмпирическим формулам:

$$\sigma_s = 2.7C + 27, \quad (2)$$

$$\sigma_d = 40C + 400. \quad (3)$$

Из отношения (3) к (2) можно видеть, что во всем интервале концентраций динамическая проводимость, рассчитанная по формуле (1), превышает статическую примерно в 15 раз. Однако, как следует из работы [8], расчет динамической проводимости по этой формуле корректен только при достаточно большой концентрации углерода, когда размер проводящих областей превышает размер непроводящих переемычек между ними. Поэтому часть кривой 2 в области, где концентрация

составляет менее 50 wt.%, показана пунктиром. Можно видеть, что рассчитанные в этой области точки лежат уже значительно ниже расчетной кривой, т. е. величина превышения динамической проводимости над статической здесь падает. Согласно модели гранулярных токов [8], превышение динамической проводимости над статической возможно тогда, когда в образце имеются проводящие области, протяженность которых соизмерима с длиной волны СВЧ-излучения. Поэтому можно полагать, что при концентрации углерода выше 50 wt.% в формировании динамической проводимости участвует еще одна структурная составляющая (кроме графеновых пачек и глобул), а именно — протяженные углеродные каналы, длина которых значительно превышает размеры как пачек, так и глобул.

Таким образом, основным результатом настоящей работы можно считать выявление значительного (более чем на порядок) превышения динамической проводимости шунгита над статической, имеющего место при высокой (более 50 wt.%) концентрации углерода. Отмечена решающая роль в таком превышении протяженных углеродных каналов.

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 15-05-04369). Теоретическая часть работы проведена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-22-00279).

Список литературы

- [1] *Шека Е.Ф., Голубев Е.А.* // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 7. С. 74–80.
- [2] *Голубев Е.А., Уляшев В.В., Велигжанин А.А.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 74–85.
- [3] *Moshnikov I.A., Kovalevski V.V.* // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2016. V. 7. N 1. P. 214–219.
- [4] *Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А.* // Вестн. Полоцк. гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. Физика. 2012. № 4. С. 103–108.
- [5] *Kuzmenko A.P., Rodionov V.V., Emelyanov S.G., Chervyakov L.M., Dobromyslov M.B.* // J. Nano- and Electronic Phys. 2014. V. 6. N 3. P. 03037 (1–2).
- [6] *Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Криштопова Е.А.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 9. С. 44–48.

- [7] Антонец И.В., Котов Л.Н., Кирпичева О.А., Голубев Е.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2015. Т. 60. № 8. С. 839–850.
- [8] Антонец И.В., Котов Л.Н., Кирпичева О.А., Голубев Е.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Журн. радиоэлектроники. 2016. № 5. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/may16/10/text.pdf>
- [9] Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2006. Т. 51. № 12. С. 1481–1487.
- [10] Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2010. Т. 55. № 2. С. 133–143.
- [11] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.