08

Индуктивные свойства разупорядоченного углерода шунгитов

© Е.А. Голубев[1], И.В. Антонец[2], Р.И. Королев[2]

[1] Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
Сыктывкар, Россия
[2] Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
Сыктывкар, Россия

E-mail: yevgenygolubev74@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Измерения импеданса в диапазоне частот 0.1–15 MHz для образцов природного разупорядоченного углерода (шунгитов) позволили установить зависимости активного сопротивления и индуктивности от содержания углерода. Если сопротивление с ростом содержания C резко падает с выходом на плато при C около 50%, то индуктивность L имеет выраженную степенную зависимость $L \sim C^{-0.7}$. Частота, при которой индуктивность начинает влиять на импеданс, последовательно увеличивается с ростом содержания углерода в образцах.

Ключевые слова: природный разупорядоченный углерод; импеданс; сопротивление; индуктивность.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59578.6569PA

Стеклоуглерод является твердым и изотропным материалом с низкой плотностью в отличие от графитовых материалов. Хорошая газонепроницаемость, химическая стабильность и термическая стойкость, высокая электропроводность [1–6] позволяют успешно использовать синтетические и природные стеклоуглеродные материалы в разных технологических процессах. Эталонный стеклоподобный материал природного происхождения содержат шунгитовые породы Карелии, которые представляют собой углерод-минеральный композит с содержанием углерода от 2 до 97 at.%. [7,8]. Строение шунгитов основано на локальном упорядочении атомов углерода в сотовые структуры с ковалентными связями (графеновые слои размером несколько нанометров) и формировании их разнообразных турбостратных агрегатов (стопок, лент, глобул) с ван-дер-ваальсовыми связями между слоями. Электроно- и рентгеноаморфность не позволяют построить статистически однозначную картину распределения этих структур в образцах. Изучение электрофизических свойств как шунгитового углерода, так и смешанного материала, в котором существенную часть составляют слабопроводящие или непроводящие минеральные включения, позволило выявить ряд интересных особенностей динамической проводимости и СВЧ свойств, связанных с присутствием разнообразных наноразмерных углеродных структур и их взаимодействием с минералами [9–12]. В настоящей работе будут представлены результаты изучения импеданса и индуктивных свойств шунгитов в зависимости от содержания углерода в диапазоне 0.1–15 MHz.

Для изучения были выбраны образцы шунгитов с последовательно растущим содержанием углерода 5, 17, 25, 49, 53, 54, 55, 73, 95 и 97 at.%. из месторождений Шуньга (5, 73, 95 at.%), Максово (17, 25, 53, 55, 97 at.%), Тетюгино (54 at.%) и Лебещина (49 at.%). Образцы выпиливались из цельных кусков породы в форме квадратной таблетки с размерами $6.0 \times 6.0 \times 1.5$ mm. Противоположные грани пластин покрывались тонким слоем золота с помощью магнетронного распыления в вакууме. Исследование импеданса Z и индуктивности L проводилось с помощью измерителя иммитанса E7-29 по четырехпроводной схеме.

На основании измерения импеданса было оценено сопротивление R образцов шунгитов, которое резко падает при росте содержания углерода C вплоть до ~ 50 at.%, с дальнейшим выходом на насыщение (рис. 1, a). Также в работе была измерена и проанализирована зависимость величины индуктивности в шунгитах от C. Показано, что эта зависимость носит выраженный степенной характер (рис. 1, b), и индуктивность резко растет с уменьшением C. Особенно значительный рост происходит при $C < 25$ at.%. Оценка кривой индуктивности L показывает следующую зависимость от C:

$$L = 45 \cdot C^{-0.7} \quad (1)$$

При этом, свойство индуктивности проявляется не сразу с ростом частоты. В герцовом и килогерцовом диапазонах поведение импеданса для образцов не меняется с изменением частоты, а его величина зависит только от C. Индуктивность „включается“ уже в мегагерцовой области, где импеданс начинает резко увеличиваться. Выявлена явная зависимость частоты „включения“ индуктивности от C (рис. 2). Если для высокоуглеродистых образцов ($C > 70$ at.%) индуктивность проявляется уже с частоты 0.7–1 MHz, то для среднеуглеродистых ($70 > C > 25$ at.%) происходит постепенное включение индуктивности в диапазоне 2–5 MHz, а в низкоуглеро-

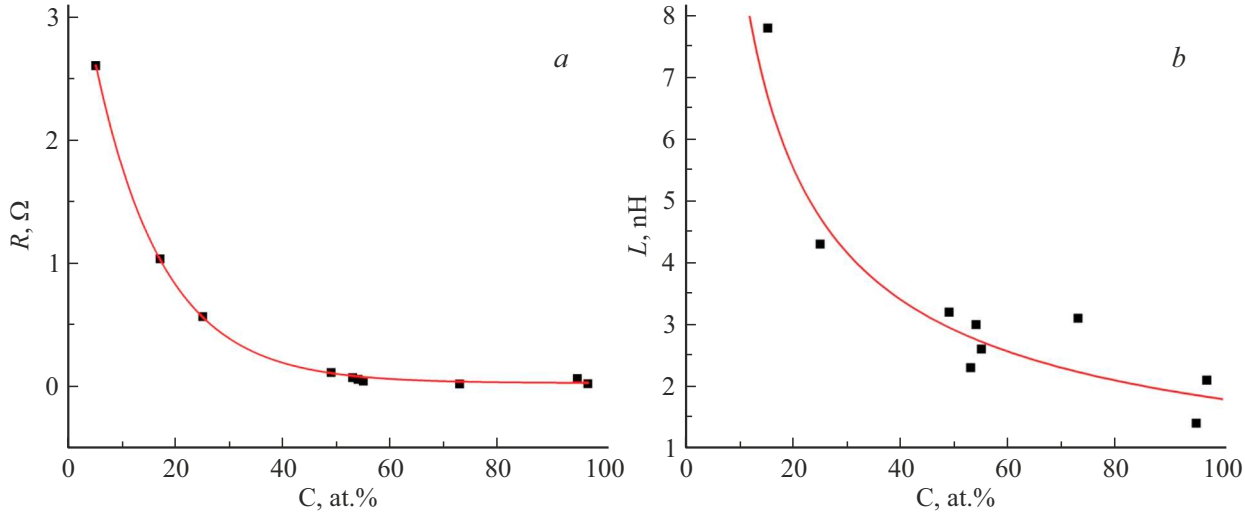


Рис. 1. Зависимость сопротивления (a) и индуктивности (b) от содержания углерода в образцах шунгитов. На кривой индуктивности отсутствует точка образца с C = 5%, так как его значение индуктивности более 100 nH и она затрудняет ясный показ зависимости.

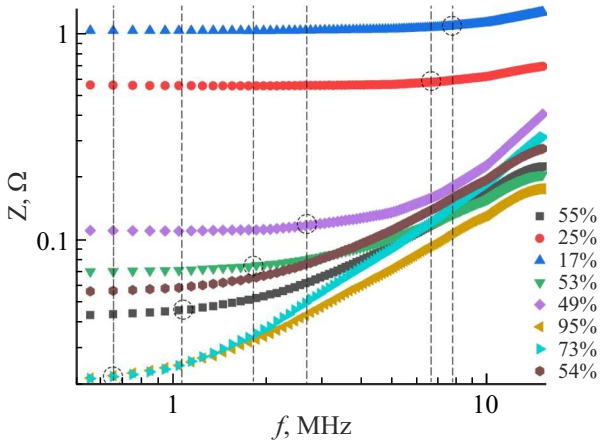


Рис. 2. Зависимости импеданса от частоты для образцов с различным содержанием углерода. Области „включения“ индуктивности выделены пунктирными кружками.

дистых (C < 25 at.%) шунгитах индуктивность начинает влиять на импеданс только в диапазоне 7–10 MHz.

Подставляя формулу (1) в выражение для полного импеданса:

$$Z = \sqrt{R^2 + (2\pi f L)^2}, \qquad (2)$$

получаем зависимость импеданса Z от сопротивления R, частоты f и содержания углерода C для шунгитов:

$$Z = \sqrt{R^2 + (90 \cdot \pi \cdot f)^2 \cdot \mathrm{C}^{-1.4}} \qquad (3)$$

Учитывая зависимость сопротивления R от содержания углерода (из рис. 1, a):

$$R = 3.8e^{-0.1\mathrm{C}}, \qquad (4)$$

можно эмпирически оценить зависимость импеданса от f и C:

$$Z = \sqrt{14.4 \cdot e^{-0.2\mathrm{C}} + (90\pi f)^2 \cdot \mathrm{C}^{-1.4}}. \qquad (5)$$

Индуктивный тип сопротивления в шунгитах связан с двумя типами углеродных структур, найденных в этих материалах [11,12]. К первому типу относятся ленты из графеновых слоев (от трех до десятка в ленте) протяженностью десятки нанометров, образующие спутанную войлокоподобную микроструктуру в углеродной матрице, ко второму типу — многослойные графитоподобные пленки толщиной до 30 nm, покрывающие кристаллы минералов с размерами 1–5 μm, которые равномерно распределены в шунгитовой углеродной матрице. Последние структуры могут выступать в роли катушек индуктивности. При малом содержании углерода (и соответственно большом количестве минералов), особенно с увеличением частоты, доминирует проводимость через графитоподобные пленки вокруг кристаллов минералов, так как расстояния между минеральными включениями сокращаются. Соответственно, вклад этих своеобразных „катушек индуктивности“ в общее сопротивление превалирует. При большом содержании углерода и соответственно высокой проводимости, для тока всегда присутствует кратчайший путь через матрицу, что может привести к уменьшению индуктивности образца. Смещение частоты „включения“ индуктивности в сторону более высоких частот может быть связано с различием в величине индуктивности, вызванной графеновыми лентами, и индуктивности, связанной с многослойными графитоподобными пленками-покрытиями кристаллов минералов. Альтернативным объяснением наблюдаемого смещения частоты может служить влияние сопротивления образца, которое связано с C (рис. 3).

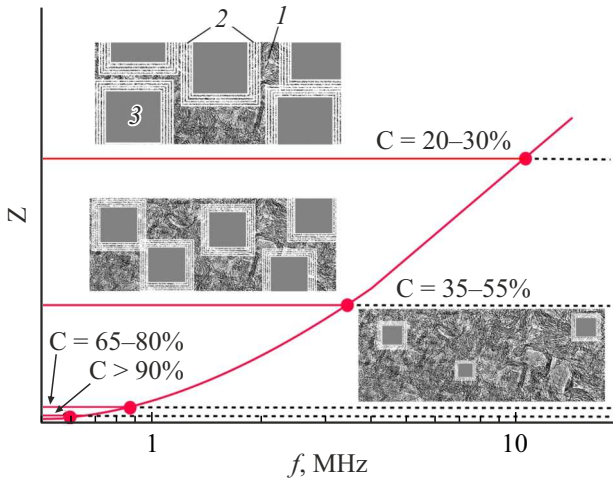


Рис. 3. Условная схема взаимодействия активной и реактивной составляющих сопротивления шунгитов. Кривая это импеданс чистого шунгитового углерода, горизонтальные линии — усредненное активное сопротивление шунгитов в указанных диапазонах содержаниях углерода. *1* — разупорядоченный углерод шунгитов; *2* — графитоподобные пленки; *3* — включения минералов.

Таким образом, меняя С можно управлять стартовой частотой падения проводимости, используя материалы из шунгитов либо синтезированные углеродсодержащие композиты с подобной микроструктурой (стеклоуглеродная проводящая матрица/диэлектрик), например, как термостойкие частотные фильтры.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках госзадания ФГБОУ ВО „СГУ им. Питирима Сорокина“ № 075-03-2024-162 по теме „Влияние структуры на статические и динамические электропроводящие свойства разупорядоченного углерода“ с использованием оборудования ЦКП „Геонаука“ ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] L.S. Vieira. Carbon **186**, 282–302 (2022).
[2] P. Harris. Mater. Sci. **30**, 235–253 (2005).
[3] S. Gupta, N.-H. Tai. Carbon **152**, 159–187 (2019).
[4] S. Sharma. Materials **11**, 1857 (2018).
[5] L.A. Pesin. J. Mater. Sci. **37**, 1–28 (2002).
[6] N.H. Chou, N. Pierce, Y. Lei, N. Perea-Lopez, K. Fujisawa, S. Subramanian, J.A. Robinson, G. Chen, K. Omichi, S.S. Rozhkov, N.N. Rozhkova, M. Terrones, A.R. Harutyunyan. Carbon 130, 105–111 (2018).
[7] V.A. Melezhik, M.M. Filippov, A.E. Romashkin. Ore Geol. Rev. **24**, 135–154 (2004).
[8] Ye.A. Golubev, I.V. Antonets, V.I. Shcheglov, Mater. Chem. Phys. **226**, 195–203 (2019).
[9] V.V. Kovalevski, A.V. Prikhodko, P.R. Buseck, Carbon **43**, 401–405 (2005).
[10] Е.А. Голубев, И.В. Антонец, Р.И. Королев. ФТТ **65**, *12*, 2111 (2023).
[11] Ye.A. Golubev, I.V. Antonets, R.I. Korolev. St. Petersbg Polytech. Univ. J.: Phys.Math. **16**, *1.1*, 97–101 (2023).
[12] Ye.A. Golubev, I.V. Antonets, R.I. Korolev, A.S. Prikhodko, N.I. Borgardt, S. Sun. Mater. Chem. Phys. **317**, 129181 (2024).

Редактор Ю.Э. Китаев