08,10

Экранирующие свойства природных углеродсодержащих композитов

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

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

E-mail: aiv@mail.ru, korolev36a@gmail.com

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Представлены результаты экспериментального исследования коэффициентов отражения R, прохождения T и экранирования $R + A$ природных углеродсодержащих композитов ($2 \le C \le 97$ at.%) толщиной $8-20\,\mu$m на лабораторном скотче в пяти диапазонах частот от 7.8 до 56 GHz. Получены частотные спектры коэффициентов отражения, прохождения и экранирования. Приведены зависимости R, T, $R + A$ от содержания углерода на одной из частот для каждого исследуемого диапазона. Показано, что эффективность экранирования незначительно зависит от частоты и существенно изменяется в зависимости от содержания углерода. Определено влияние структурных характеристик и состава природных углеродсодержащих композитов на экранирующие свойства образцов.

Ключевые слова: природный разупорядоченный углерод, коэффициенты отражения и прохождения, экранирующие свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62430.7939k-25

В последние годы значительно увеличился интерес к природным разупорядоченным sp^2 углеродным материалам, обладающим структурой схожей с синтетическим стеклоуглеродом. Для материалов с подобной структурой развиваются возможности прикладного применения в различных технологических процессах, например, при создании аккумуляторных батарей [1–3], температурных и электрохимических датчиков [4,5]. Из природных материалов наиболее перспективными являются шунгиты Карелии [6]. Особое внимание исследователей привлекает использование разупорядоченных sp^2 углеродных материалов, в том числе шунгитов, для экранирования микроволнового излучения [7–10]. Обнаружено, что в отдельных СВЧ диапазонах эффективность экранирования ультратонких пластин шунгитов может достигать 100 %, в первую очередь за счет высокого отражения и поглощения [10,11], что непосредственно связано с влиянием толщины пластины шунгита на электрофизические свойства [12]. В настоящей работе исследованы СВЧ отражающие, проходящие и экранирующие свойства ультратонких пластин природного разупорядоченного sp^2 углерода толщиной от 8 до $20\,\mu$m в расширенном и непрерывном диапазоне частот от 7.8 до 56 GHz.

Для экспериментальных исследований были получены серии пластин шунгита с содержанием углерода C от 2 до 97 at.%. Образцы отобраны из нескольких крупнейших проявлений углеродосодержащих материалов Карелии: Максово (ShM1 — 96 at.%, ShM3 — 41 at.%, M25 — 17 at.%, M30 — 23 at.%, M58 — 53 at.%, Karan — 55 at.%), Шуньга (ShSh1 — 97 at.%, ShSh2 — 73 at.%), Чеболакша (ShCh3 — 34 at.%), Нигозеро (ShN5 — 2 at.%), Тетюгино (Tetug — 54 at.%), Лебещина (ShL2 — 49 at.%, ShL2a — 64 at.%), Зажогино (ShZ3 — 47 at.%). Дополнительно исследовались три образца антраксолитов с острова Новая Земля из кварц-карбонатных жил рудопроявления Перья (ANZPr — 96 at.%), битумного проявления Колумбия (Columb — 90 at.%) и проявления Красная гора, Карелия (ShKG — 95 at.%). Все образцы были собраны вручную непосредственно из вмещающих пород. Пластины шунгита толщиной $2-3$ mm и размерами 2.5×1.5 cm выпилены из цельных кусков горной породы, наклеены с помощью канадского бальзама на стандартное лабораторное стекло толщиной 2.5 mm и сошлифованы до толщины $8-20\,\mu$m. Тонкая шунгитовая пластина снималась со стекла при помощи лабораторного скотча.

СВЧ коэффициенты отражения R и прохождения T (по мощности) тонких пластин разупорядоченного углерода определялись при нормальном падении волны в прямоугольном волноводе с использованием панорамных измерителей КСВН в диапазонах частот: 8.24–12.05 GHz (P2-61), 12.05–17.44 GHz (P2-67), 17.44–25.86 GHz (P2-66), 25.86–37.50 GHz (P2-65), 37.50–53.57 GHz (P2-68). Подробнее методика измерений СВЧ коэффициентов отражения и прохождения описана в работе [13]. Для сбора данных с измерителя КСВН использовался четырехканальный 16 битный АЦП ADS1115 подключенный к ПК через микроконтроллер ATmega 328p и преобразователь USB-Serial на базе микросхемы CH340. Два канала АЦП подключались через токоограничивающие резисторы 10 kΩ к выводам X и Y разъема „Самописец“ измерителя КСВН. Полученные данные передавались через виртуальный COM-порт на ПК. Каждый диапазон изме-

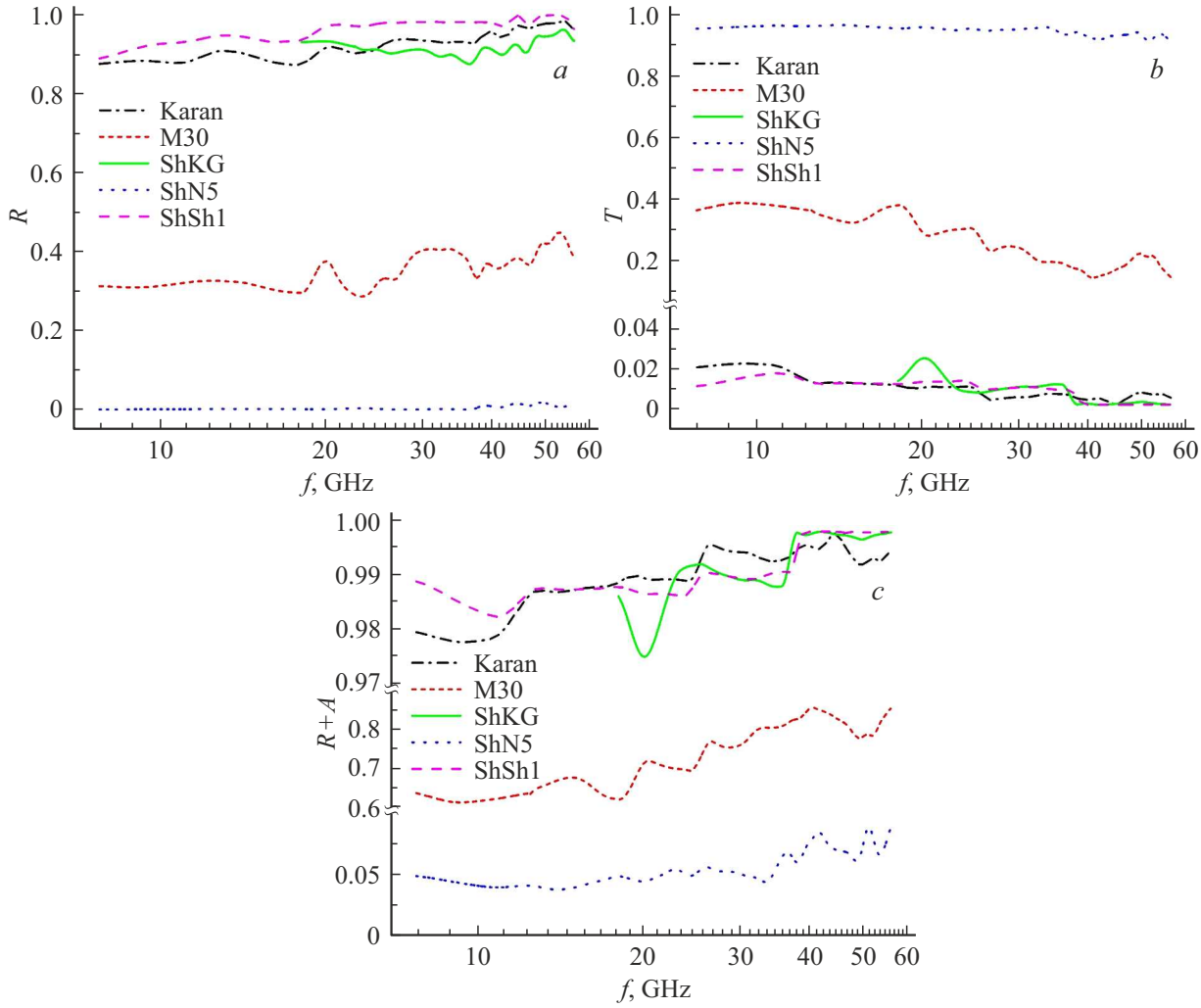


Рис. 1. Зависимости коэффициентов отражения (a), прохождения (b) и экранирования (c) от частоты в диапазоне 7.8–56 GHz для четырех шунгитов и одного антраксолита.

рителя градуировался по всем отмеченным делениям шкального устройства. Для устранения сигнала паразитной интерференции полученные данные усреднялись методом взвешенного скользящего среднего. По измеренным R и T вычислялся коэффициент поглощения $A = 1 - R - T$.

На рис. 1 приведены примеры типичных зависимостей коэффициентов отражения (рис. $1, a$), прохождения (рис. $1, b$) и экранирования (рис. $1, c$) от частоты f электромагнитного излучения для четырех шунгитов в диапазоне 7.8–56 GHz и одного антраксолита (ShKG) в диапазоне 18–56 GHz. Для антраксолитов исследования проводились, начиная с третьего диапазона частот (17.44–25.86 GHz) в связи с тем, что размеры образцов были меньше размеров сечения волноводов первых двух диапазонов.

Результаты исследований показали для большинства образцов шунгитов постепенное нарастание коэффициента отражения и уменьшение коэффициента прохождения в зависимостях от частоты при переходе от одного диапазона к другому, при этом незначительное изменение R и T внутри каждого диапазона (исключение составляет диапазон 37.50–53.57 GHz, в котором амплитуда колебаний R и T существенно выше). Так для шунгитов M30 с содержанием углерода 23 at.% СВЧ коэффициент отражения на частоте 9 GHz составлял 0.31, а на частоте 55 GHz — 0.41. Для образца Tetug (54 at.%) R на аналогичных частотах изменялся от 0.63 до 0.85.

На рис. 2 показаны зависимости коэффициентов отражения (рис. $2, a$) и прохождения (рис. $2, b$) шунгитов от содержания углерода для частот 9, 15, 23, 32 и 55 GHz, представляющих все пять исследуемых частотных диапазонов. Аппроксимация графиков выполнена на частотах 55 GHz для обеих зависимостей рис. 2, на $f = 23$ GHz (рис. $2, a$) и $f = 32$ GHz (рис. $2, b$). Как видно из рис. 2 с увеличением содержания углерода спад коэффициента прохождения проявляется сильнее, чем рост коэффициента отражения. Так для большинства образцов с $C \geq 34$ at.% коэффициент T практически перестает изменяться и не превосходит 0.10–0.15, начиная с диапазона частот 12.05–17.44 GHz

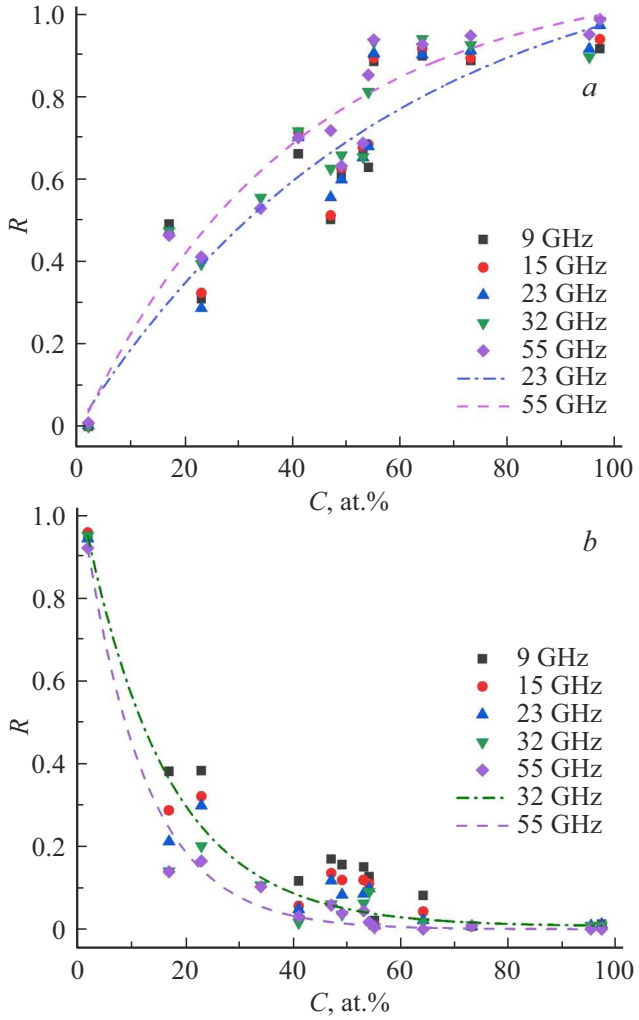


Рис. 2. Зависимости коэффициентов отражения (a) и прохождения (b) шунгитов от содержания углерода для различных частот. Символы — экспериментальные данные, линии — аппроксимация.

(рис. 2, a), а с $C \geq 73$ at.% достигает 0.01 и менее вне зависимости от частоты. Коэффициент R при этом увеличивается вплоть до C = 55 at.% и составляет более 0.90 (рис. 2, b). Поэтому, можно отметить, что на экранирующие свойства разупорядоченного углерода в первую очередь сказывается влияние коэффициента отражения (рис. 1, c). Из рис. 2 также весьма заметен разброс точек по частотам, который значительно уменьшается для R и T при $C \geq 55$ at.%.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов поглощения A и экранирования $R + A$ шунгитов от содержания углерода C для различных частот. Из рис. 3, a видно, что наиболее высоким поглощением от 30 до 45 % обладают образцы шунгитов с содержанием углерода 17–49 at.%. Для образца M30 отдельные колебания коэффициента поглощения могут и превышать 45 %, особенно на частотах выше 30 GHz. Это совпадает с результатами работы [10].

Результаты настоящего исследования показали, что эффективность экранирования увеличивается при переходе от более низкого диапазона частот к более высокому за счет возрастающего отражения и для большинства образцов максимальная эффективность достигается в диапазонах частот 25.86–37.5 GHz и 37.5–53.57 GHz (рис. 1, c). Это обусловлено значительным ростом динамической проводимости разупорядоченного углерода с увеличением частоты [11,13]. Наиболее слабые свойства экранирования проявляет образец с наименьшим содержанием углерода ShN5 (4–7 at.%) и антраксолит Columb (20–22 at.%). Эффективность экранирования шунгитов с содержанием углерода от 17 до 34 at.% может составлять от 61 % в первом частотном диапазоне 8.24–12.05 GHz до 89 % в последнем частотном диапазоне 37.5–53.57 GHz. К этой же группе можно отнести антраксолит ANZPr (82–85 at.%). Все остальные исследуемые образцы, с $C \geq 41$ at.%, обладают эффективностью экранирования от 82 % на частотах

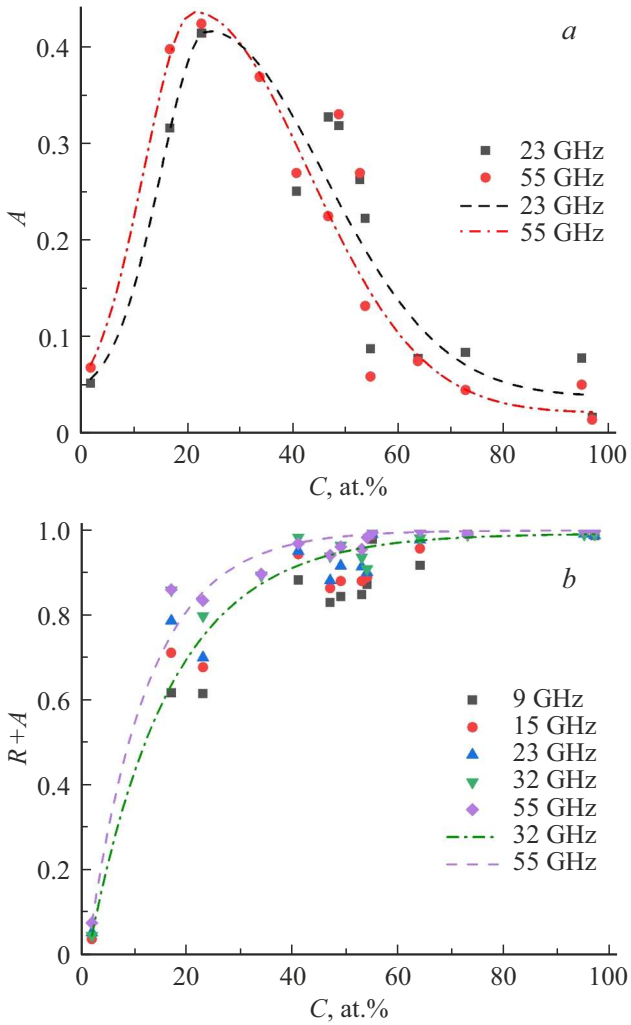


Рис. 3. Зависимости коэффициентов поглощения A (a) и экранирования $R + A$ (b) шунгитов от содержания углерода. Символы — экспериментальные данные, линии — аппроксимация.

8.24–12.05 GHz до 91 % и выше, начиная с частотного диапазона 25.86–37.50 GHz (рис. 3, *b*). Максимальной эффективностью экранирования 97.5–99.8 % вне зависимости от исследуемого диапазона частот обладают шунгиты Karan, ShSh1, ShSh2, ShM1 и антраксолит ShKG. В двух наиболее высоких диапазонах частот аналогичными свойствами обладают образцы Tetug и ShL2.

Исследуемая система состоит из разупорядоченного sp^2 углерода с хорошей и изотропной (в отличие от кристаллического графита) проводимостью (~ 1000 S/m) и включенными в углерод нано- и микроразмерными зернами минералов, преимущественно кварца и пирита. Углерод создает проводящую матрицу, в которой в качестве наполнителя равномерно распределена непроводящая минеральная фаза. Традиционные экранирующие системы на основе углерода преимущественно конструируются по другому принципу [7–9] — в непроводящую, как правило, полимерную, матрицу вводится проводящий наполнитель, состоящий из нано- и микроразмерных частиц (графенов, нанотрубок, фуллеренов). В этом случае требуется значительная толщина экранирующего материала (несколько миллиметров) и высокая концентрация проводящего наполнителя. В нашем случае природная система эффективно экранирует даже при ультрамалой (единицы и первый десяток микрометров) толщине покрытия за счет высокой проводимости матрицы. Причем, уже при малом содержании углерода (17–23 at.%) шунгитовые пластины показывают высокую эффективность отражения и поглощения. Экранирующая эффективность определяется суммой отражения и поглощения электромагнитного излучения. С увеличением содержания углерода отражающие свойства начинают доминировать, а эффективность экранирования стремится к 100 %. При высоком отражении значительная доля электромагнитного излучения не проникает вглубь образца и, соответственно, не возникают условия для его поглощения. При содержании углерода 17–37 at.% отражение становится слабее, поэтому существенную роль в экранировании начинает играть поглощение. Механизмы поглощения связаны в первую очередь с пористостью самого углерода, так как шунгитовый углерод обладает наномасштабной пористостью [14–16], а также с микроразмерными минеральными слабо- либо непроводящими включениями.

Таким образом в работе исследованы экранирующие свойства природных углеродсодержащих композитов в диапазоне частот 7.8–56 GHz. Эффективность экранирования образцов незначительно увеличивается с ростом частоты и существенно увеличивается с ростом содержания углерода. Механизмы экранирования определяются проводимостью углерода, его пористостью и микроразмерными минеральными включениями. Практическая значимость материалов из разупорядоченного углерода шунгитов обусловлена решением технических задач материаловедения, связанных прежде всего с потребностями связи, гибкой микро- и наноэлектроники, контроля состояния строительной инфраструктуры, а также с проблемами экстенсивного роста электромагнитного загрязнения, нарушающего работу окружающего электрооборудования. Важнейшим преимуществом перед альтернативными экранирующими покрытиями является сверхмалая толщина исследуемых образцов (~ 8–$20\,\mu$m).

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“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Vazquez-Samperio, P. Acevedo-Peña, A. Guzmán-Vargas, E. Reguera, E. Cordoba-Tuta. Int. J. Energy Res. **45**, 6383–6394 (2020).
[2] P. Adelhelm, K. Cabrera, B.M. Smarsly. Sci. Technol. Adv. Mater. **13**, 015010 (2012).
[3] N.H. Chou, N. Pierce, Y. Lei, N. Perea-López, 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).
[4] S. Fan, L. Ji, G. Mao, X. Sui, H. Wang, Y. Zhu. H. Song. Chem. Pap. **74**, 4411–4417 (2020).
[5] J.F. Guan, J. Zou, Y.P. Liu, X.-Y. Jiang, J.G. Yu. Ecotoxicol. Environ. Saf. **201**, 110872 (2020).
[6] V.A. Melezhik, M.M. Filippov, A.E. Romashkin. Ore Geol. Rev. **24**, 135–154 (2004).
[7] S. Gupta, N.-H. Tai. Carbon **152**, 159–187 (2019).
[8] M. Letellier, J. Macutkevic, P. Kuzhir, J. Banys, V. Fierro, A. Celzard. Carbon **122**, 217–227 (2017).
[9] E.S. Belousova. Nanotechnologies Constr. Sci. Electron. J. Minsk. CNT NanoBuilding **2**, 56–67 (2013).
[10] I.V. Antonets, E.A. Golubev, V.I. Shcheglov, S. Sun. Curr. Appl. Phys. **29**, 97–106 (2021).
[11] Ye.A. Golubev, I.V. Antonets, V.I. Shcheglov. Mater. Chem. Phys. **226**, 195–203 (2019).
[12] Е.А. Голубев, И.В. Антонец. Вестник геонаук. **358**, 40–45 (2024).
[13] I.V. Antonets, Ye.A. Golubev. J. Phys. Chem. Solids **184**, 111674 (2024).
[14] Е.А. Голубев, И.В. Антонец, Р.И. Королев. ФТТ **66**, *12*, 2133–2135 (2024).
[15] L.S. Vieira. Carbon **186**, 282–302 (2022)
[16] V.V. Kovalevski, A.V. Prikhodko, P.R. Buseck. Carbon **43**, 401–405 (2005).

Редактор А.Н. Смирнов