

Температурно-частотные зависимости проводимости и импеданса разупорядоченного углерода шунгитов

© Е.А. Голубев¹, И.В. Антоненц², Р.И. Королев¹

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 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 3 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Проведено изучение температурно-частотных свойств образцов природного разупорядоченного углерода в диапазоне частот 50 kHz — 10 MHz и температур 120–420 К. Найдено последовательное увеличение проводимости с ростом температуры и экспоненциальное уменьшение проводимости с ростом частоты. Выявленные температурно-частотные свойства сопоставлены с различными структурными моделями строения природного разупорядоченного углерода.

Ключевые слова: природный разупорядоченный углерод, проводимость, импеданс, температурно-частотные свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56735.5136k

В последние годы растет количество сообщений об успешном использовании разупорядоченных sp^2 углеродных материалов со структурой стеклоуглерода в разных технологических процессах [1], например, при создании экранирующих микроволновое излучение материалов, аккумуляторных батарей [2]. Известно, что промышленное производство таких материалов сопряжено с экологически грязными процессами. При этом, в природе разупорядоченный графитоподобный углерод в „готовом“ виде встречается часто, легко извлекаем, и его технологическое применение будет экономически выгоднее и экологически чище, чем синтетических аналогов. Одним из наиболее востребованных свойств разупорядоченного графитоподобного углерода (РГУ) является высокая электропроводность, что в сочетании с термической и химической устойчивостью дает хорошие перспективы в индустрии. Самыми перспективными с точки зрения величины извлекаемых запасов и физических свойств является углерод шунгитов из Карелии [2]. Шунгиты являются природными углерод-минеральными композитами с содержанием углерода в различных проявлениях от 2 до 97 at.% [3–9]. Структурно шунгитовый углерод схож с низкотемпературным (1500–1800°C) стеклоуглеродом. Помимо шунгитов, многочисленные проявления подобного по структуре РГУ распространены по всему миру, что делает актуальным изучение свойств таких веществ на примере разных образцов, учитывая вариабельность условий образования в природной лаборатории. Электрофизические свойства служат ключом как к познанию структурных особенностей РГУ, так и к поиску новых технологических применений. Имеющаяся информация по влиянию РГУ на электропроводность РГУ противоречива [2], а

по частотно-температурным зависимостям информации в доступных источниках не найдено. В данной работе мы определили температурные (диапазон 120–420 К) зависимости импеданса и удельной проводимости и температурно-частотные зависимости в диапазоне частот 50 kHz–10 MHz для природного РГУ на примере шунгитов и подобных ему природных веществ.

Изучено три образца шунгитов с содержанием углерода 27% (образец Махово), 56% (Tetug), 82% (Shunga) и два образца шунгитоподобного углерода с $C = 97\%$ (проявления Перья (ANZPr) и Павлово (ANZPa), Новая Земля). Образцы были изготовлены в виде пластин размерами $6.0 \times 6.0 \times 1.5$ mm с полированными гранями. Противоположные грани пластин покрывались тонким слоем золота методом магнетронного распыления в вакууме. Измерение импеданса и фазового угла осуществлялось с помощью измерителя иммитанса E7-29 по четырехпроводной схеме. Управление температурой образцов производилось в термостате в атмосфере азота. Измерение температуры осуществлялось с помощью тонкопленочного платинового термосопротивления и универсального вольтметра В7-23. Образец нагревался за счет увеличения температуры атмосферы азота электрическим нагревателем через испаритель с ПИД-регулированием. Охлаждение образца осуществлялась подачей в термостат жидкого азота.

По результатам измерений определен слабый (не более чем в три раза) рост проводимости шунгитов с увеличением температуры, основной рост происходит при температурах начиная с 300–310 К для разных образцов (типичный пример зависимости приведен на рис. 1, а). Это отличает шунгиты от синтетических наноструктур (нанотрубок, луковичного углерода), где

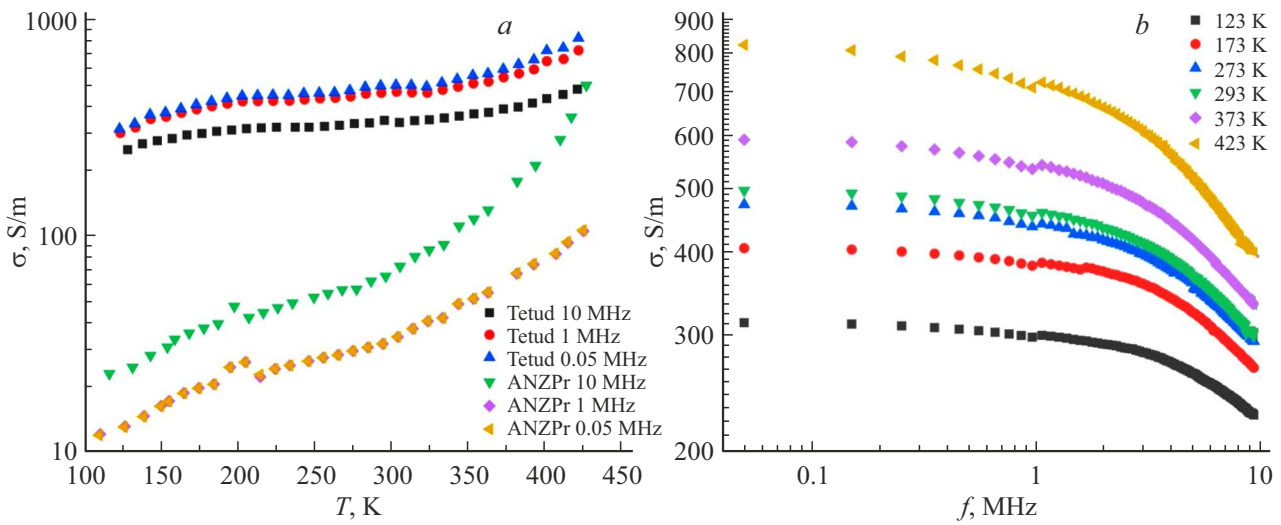


Рис. 1. Типичные температурно-частотные зависимости электрической проводимости шунгита (образец Tetug) и шунгитоподобного углерода (образец ANZPr) (a) и частотно-температурные зависимости шунгита (образец Tetug) (b). Зависимости для образца ANZPr при частотах 1 MHz и 0.05 MHz совпадают.

проводимость часто меняется в десятки раз, и от природных шунгитоподобных образцов, где выявлен рост проводимости в изученном температурном интервале более чем на порядок (рис. 1, a). Скачков проводимости, на которые указывалось в работе [10], не было обнаружено. На графиках температурной зависимости проводимости в каждом образце можно выделить два линейных участка с различными углами наклона (рис. 1, a), что свидетельствует о присутствии как минимум двух разных доминирующих механизмов электропроводности. Частотные свойства образцов практически не меняются с изменением температуры (пример на рис. 1, b). Кривые ведут себя одинаково во всем диапазоне температур: происходит нарастающий с ростом частоты спад проводимости, при этом крутизна спада с ростом температуры пропорциональна собственной величине проводимости.

Комплексное сопротивление (импеданс Z) во всех образцах на низких частотах уменьшается с ростом температуры. При росте частоты абсолютная величина импеданса растет, а температурная зависимость уменьшается вплоть до полного отсутствия при частотах выше 1 MHz (пример на рис. 2). Связано это с тем, что в шунгитах в этом диапазоне частот доминирует активное сопротивление, зависимость которого от частоты практически отсутствует, что и определяет вид комплексного сопротивления. Реактивное сопротивление включается на частотах свыше 1 MHz и изменяет проводимость не более чем в два раза к частоте 15 MHz.

Изменение угла наклона зависимости проводимости от температуры указывает на присутствие различных механизмов проводимости. Используя правило Майера–Неддела [11], были приблизительно оценены энергии активации изученных образцов. Для образцов шунгитов энергии активации не зависят от содержа-

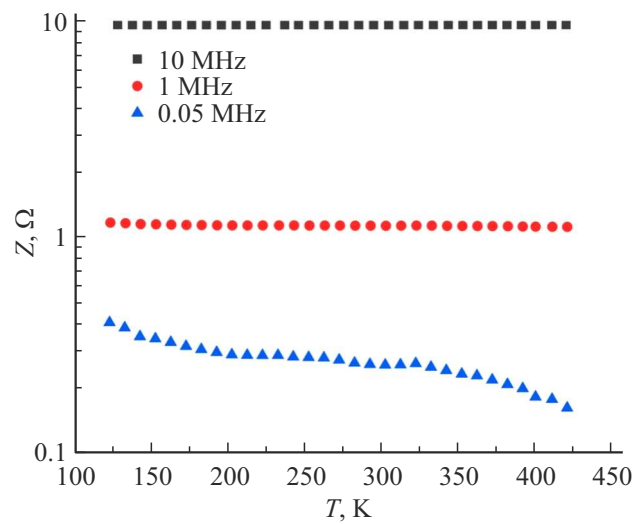


Рис. 2. Типичная температурно-частотная зависимость импеданса шунгита (образец Махово).

ния углерода и составляют 0.003–0.005 eV в условно низкотемпературной (до 300 K) области и 0.04–0.06 eV в высокотемпературной (выше 300 K) области. Для нешунгитовых образцов энергии активации существенно выше: 0.01–0.03 и 0.1–0.3 eV соответственно.

Структурные представления о природном РГУ сводятся к совокупности наноразмерных фуллереноподобных структур, многослойных изогнутых лент и пачек разориентированных графеновых слоев (рис. 3) [2–5]. Количественные соотношения между этими структурами в конкретном образце сложно оценить, также как и оценить условия контактирования между ними. Однако возможно рассмотреть влияние каждого из этих элемен-

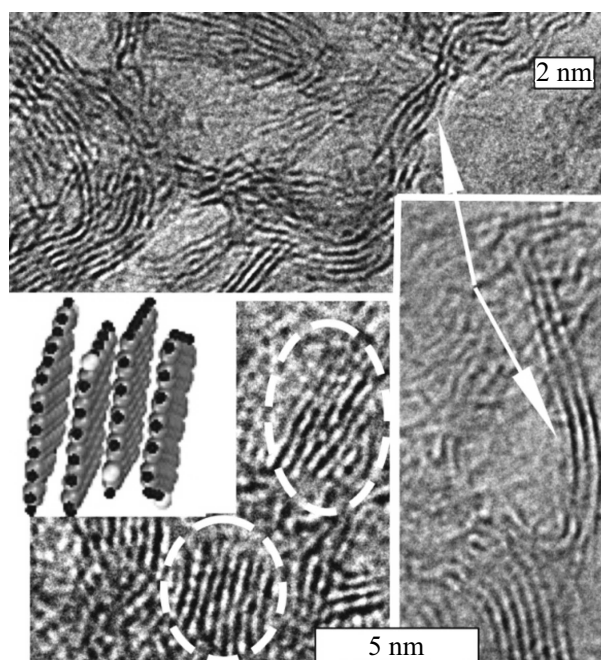


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения элементов структуры природного РГУ: пачки графеновых слоев (штриховые области) и многослойные ленты (отмечены стрелками). На вставке: модель [2] пачки графеновых слоев (серые шары — углерод) с ожерельем гетероатомов по краям (черные шары — водород, белые — кислород).

тов. В постоянном электрическом поле электроны движутся вдоль графеновых слоев и между слоями, через границы пачек и лент. Основой молекулярного строения РГУ является наноразмерный графеновый слой, в пределах которого локальная проводимость высока и близка к металлической. Однако графеновые слои в пачках терминируются ожерельем из гетероатомов [4], что приводит к дипольным потерям на границах и необходимости преодолевать высокоэнергетичные барьеры. Такая структура придает электропроводности РГУ полупроводниковый характер. Значительно более резкая зависимость проводимости от температуры для шунгитоподобных образцов РГУ указывает на сравнительно худшее качество контактов между пачками графеновых слоев и лентами.

Значительный рост реактивного сопротивления с частотой свыше 1–2 МГц в шунгитах и шунгитоподобных образцах с высоким содержанием углерода свидетельствует об индуктивном характере проводимости и указывает на значительную долю ленточных структур. Выявлены многочисленные включения минералов размерами до нескольких микрометров, фрагментарно покрытых тонкой пленкой графитового углерода [12]. Наряду с многослойными углеродными лентами, такие структуры могут действовать как катушки индуктивности.

Финансирование работы

Исследование поддержано грантом РФФ 21-47-00019.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.S. Vieira. *Carbon* **186**, 282 (2022).
- [2] Ye.A. Golubev, I.V. Antonets. *Nanomaterials* **12**, 21, 3797, (2022).
- [3] J. Jehlička, J.-N. Rouzaud. *Carbon* **30**, 1133 (1992).
- [4] Ye.A. Golubev, N.N. Rozhkova, Ye.N. Kabachkov, Yu.M. Shulga, K. Natkaniec-Holderna, I. Natkaniec, I.V. Antonets, B.A. Makeev, N.A. Popova, V.A. Popova, E.F. Sheka. *J. Non-Cryst. Solids* 524 (2019).
- [5] V.V. Kovalevski, P.R. Buseck, J.M. Cowley. *Carbon* **39**, 243 (2001).
- [6] L.M. Lyn'kov, T.V. Borbot'ko, E.A. Krishtopova. *Tech. Phys. Lett.* **35**, 410 (2009).
- [7] I.A. Moshnikov, V.V. Kovalevski. *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **1**, 214 (2016).
- [8] M.A. Augustyniak-Jabłokow, Y.V. Yablokov, B. Andrzejewski, W. Kempniński, S. Łoś, K. Tadyszak, M.Y. Yablokov, Zhikharev. *Phys. Chem. Miner.* **37**, 237 (2010).
- [9] Ye.A. Golubev, I.V. Antonets, V.I. Shcheglov. *Mater. Chem. Phys.* **226**, 195 (2019).
- [10] L.S. Parfen'eva, I.A. Smirnova, A.Z. Zaidenberg, N.N. Rozhkova, G.B. Stefanovich. *Phys. Solid State* **36**, 129, (1994).
- [11] J.C. Wang, Y.F. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 948 (1998).
- [12] I.V. Antonets, Ye.A. Golubev, V.I. Shcheglov, A.S. Prikhodko, Borgardt. *J. Phys. Chem. Solids* **171**, 110994, (2022).

Редактор Д.В. Жуманов