06

Электрофизические свойства шунгитовых пород различного типа

© И.А. Мошников, В.В. Ковалевский

Институт геологии Карельского научного центра РАН,
185910 Петрозаводск, Россия
e-mail: kovalevs@krc.karelia.ru

Поступило в Редакцию 12 декабря 2024 г.
В окончательной редакции 14 апреля 2025 г.
Принято к публикации 28 апреля 2025 г.

Исследованы шунгитовые породы двух типов с разным химическим и минералогическим составом, исходные и модифицированные, в которых в процессе термообработки образовались наноразмерные полые углеродные структуры и волокнистые карбиды кремния, микроразмерные частицы силицида железа и микросферы стеклообразного материала. Изучены их электрическая проводимость при температурах от 77 до 300 K и эффективность экранирования на частотах от 100 kHz до 1 GHz. Для исходных и модифицированных образцов характерен полупроводниковый тип проводимости с различными энергиями активации (от 0.0007 до 0.0086 eV). Электропроводность и эффективность экранирования шунгитовых пород, модифицированных при термической обработке, могут как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от их типа и состава.

Ключевые слова: шунгитовая порода, термическая обработка, электронная микроскопия, рамановская спектроскопия, электрическая проводимость, эффективность экранирования.

DOI: 10.21883/0000000000

Введение

Шунгитовые породы (ШП) являются древними (возраст около 2 млрд. лет) углеродсодержащими вулканогенно-осадочными породами Карелии, уникальными по условиям образования, промышленным запасам (более 4 млрд. тонн), а также строению и свойствам углеродистого вещества (шунгита). ШП существенно различаются как по процентному содержанию шунгита (от 1 % до более 98 %), так по химическому и минералогическому составам. Согласно надмолекулярной, молекулярной и зонной структурам, шунгит можно охарактеризовать как природный, наноструктурированный, фуллереноподобный углерод с характерными физическими и химическими свойствами [1,2]. С технологической точки зрения ШП представляет собой углерод-минеральный композит с микро- и нанодисперсным распределением компонент. Структурно-морфологические особенности шунгита и минеральных компонент и их процентное содержание определяют многочисленные направления практического использования ШП [3]. В то же время структурное состояние, состав и физико-химические свойства шунгита и ШП могут существенно изменяться под влиянием различных способов модификации, например, при термическом распылении [4], а также термическом и химическом воздействии [5]. Наиболее кардинально ШП трансформируются при высокотемпературной обработке в восстановительной атмосфере с образованием наноразмерных углеродных и керамических компонент, обладающих перспективными физико-химическими свойствами [6].

Определяющими свойствами углеродных материалов (УМ), которые ориентированы на использование в высокотехнологичных областях применения, являются их электрофизические свойства, которые зависят от формы, размера и строения УМ [7,8]. В частности, электрофизические свойства напрямую связаны с одной из наиболее востребованных областей практического применения УМ в качестве материалов, обеспечивающих безопасность жизнедеятельности от электромагнитного излучения (ЭМИ) природного и техногенного происхождения. В литературе отмечается, что за последние несколько десятилетий уровень техногенного электромагнитного фона возрос в десятки тысяч раз и представляет опасность для жизни и здоровья человека [9,10]. В целом материалы, используемые для защиты от ЭМИ, можно классифицировать в зависимости от типа связующего, наполнителя и структурных характеристик. При этом более эффективными являются смешанные наполнители, содержащие электропроводящие компоненты (порошки, волокна, пленки), магнитные наполнители (ферриты), дисперсные полупроводники (оксиды, сульфиды, карбиды металлов, кремния) и диэлектрики, которые обеспечивают различные механизмы рассеяния ЭМИ в широком частотном диапазоне [11]. Также перспективно использование наноструктурированных наполнителей, для которых взаимодействие с ЭМИ определяется параметрами наночастиц и характером их распределения в композите при соответствующих изменениях электрофизических свойств [12]. Шунгит, как природный УМ, имеет несколько структурных особенностей, которые влияют на его электрофизические свойства. Например, при малых токах тип проводимости шунгита зависит

Таблица 1. Химический состав (wt.%) исходных (ShRL и ShRMr) и термообработанных (ShRL/HT и ShRMr/HT) пород по результатам рентгенофлуоресцентного анализа

ШП	C*	Химический состав (в окислах)										
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	S	ППП**
ShRL	42	39	0.51	7.12	5.54	0.023	1.44	0.13	3.09	0.42	0.16	42.4
ShRL/HT	36	42.4	0.54	7.71	5.87	0.028	1.67	0.20	3.42	0.45	0.28	36
ShRMr	41	46.5	0.36	4.51	2.74	0.017	0.45	0.51	< 0.01	1.81	0.34	43.6
ShRMr/HT	32	53.1	0.41	5.11	3.17	0.019	1.65	0.80	< 0.01	2.07	0.53	32

Примечание. *C — содержание углерода определено по результатам дериватографического анализа; **ППП — потери при прокаливании на воздухе (1000 °C, 30 min) от выделения CO_2 при окислении углерода и разложении карбонатов.

от интеркаляции элементов на границах графеновых слоев [13]. Также было установлено, что для структурно анизотропных шунгитов, в отличие от других природных углеродов, наблюдается эффект Мейснера и увеличение диамагнетизма в диапазоне 90–150 K, что характерно и для допированных фуллеритов [1]. При этом в ряде работ отмечается, что шунгитонаполненные композиты являются перспективными материалами для защиты биологических объектов и оборудования от ЭМИ в широком диапазоне частот [14,15].

Цель работы — изучение электрофизических свойств исходных и модифицированных ШП различного типа для разработки эффективных радиоэкранирующих материалов.

1. Эксперимент

Сравнительное исследование проводилось на двух основных типах ШП с содержанием углерода $\sim 40\,\%$, относящихся ко второму (участок Лебещина — ShRL) и шестому (участок Мироновская — ShRMr) шунгитоносным горизонтам и характеризующихся различными $P-T$-условиями и возрастом пород [3], а также разным химическим составом (табл. 1). Образец ShRL по отношению $Na/K > 1$ принадлежит к натриевому, а образец ShRMr при $Na/K < 1$ к калиевому типам ШП. Для модификации и исследования использовались порошки ШП фракцией менее 0.1 mm. Термическая обработка (HT) осуществлялась при температуре 1600 °C в течение 10 min в установке ВУП-5 в атмосфере аргона при скорости нагрева порядка 1000 °C/min. Температуру измеряли с помощью волоконно-оптического пирометра ПД-7-02 (T_{max} — 2500 °C, погрешность $\pm 0.5\,\%$). Минералогический состав исходных и модифицированных пород определялся с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ARL X'TRA с использованием программного обеспечения Siroquant. Структурное состояние шунгитового углерода до и после термической обработки оценивалось по спектрам комбинационного рассеяния с использованием дисперсионного рамановского спектрометра Nicolet Almega XR с зеленым лазером (532 nm, Nd–YAG). Для изучения морфологии микроразмерных компонент и определения их микроэлементного состава использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) VEGA 11 LSH фирмы Tescan с энергодисперсионной приставкой INCA Energy фирмы Oxford Instruments. Морфология и структурное состояние наноразмерных компонент ШП после термической обработки выявлялось с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной микродифракции (SAED) на диспергированных в этаноле порошках, помещенных на стандартные медные сеточки в электронный микроскоп EM-125.

Для количественной оценки радиоэкранирующих свойств использовалась эффективность экранирования (SE), выражаемая в децибелах [16]. Измерение электропроводности и SE проводилось на порошках. Перед измерением порошки прессовались в коаксиальной измерительной ячейке с усилием 150 kgf. Измерение электропроводности выполнялось при температурах от 77 до 300 K с использованием коаксиальной линии передачи и универсального измерителя LCR E7-8 на частоте 1 kHz двухконтактным методом. Измерительная линия охлаждалась жидким азотом. После испарения азота температура образца повышалась до комнатной температуры за счет естественного теплообмена с окружающей средой в течение 2 h. Измерения проводились через каждые 2–3 °C в процессе повышения температуры. Измерение SE выполнялось при комнатной температуре с помощью селективных микровольтметров SMV 8.5 и SMV 11 в диапазоне частот от 100 kHz до 1 GHz коаксиальным методом электромагнитного спектрального анализа, основанным на стандарте ASTM D4935 для коаксиальной линии передачи. Определение SE осуществлялось путем измерения ослабления сигнала при прохождении через линию передачи с образцом, помещенным в измерительную ячейку.

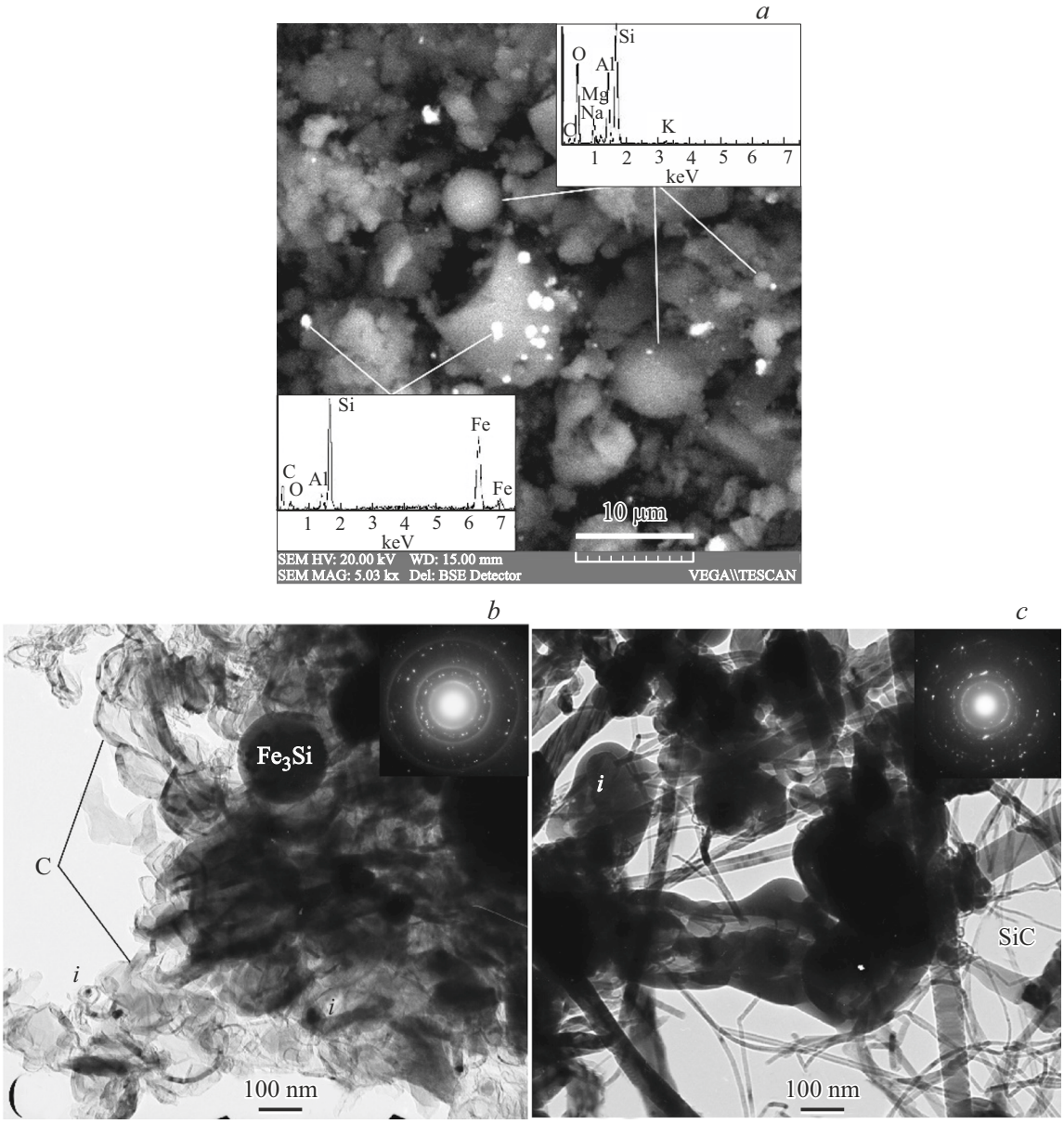

Рис. 1. *a* — СЭМ изображение микроразмерных компонент термообработанных ШП в обратно рассеянных электронах и соответствующие им энергодисперсионные спектры; *b, c* — ПЭМ снимки и соответствующие им SAED-картины (на вставках) гиперфуллереновых углеродных структур, наноразмерных частиц силицида железа, в том числе инкапсулированных в углеродных оболочках (отмечены *i*) и волокон карбида кремния.

2. Результаты и обсуждение

НТ вызвала существенные изменения в составе исходных пород. Для ШП натриевого типа, содержащей в исходном состоянии углерод, кварц, альбит и хлорит, при НТ происходит уменьшение содержания углерода и кварца при полном преобразовании альбита и хлорита, сопровождающееся появлением существенных количеств карбида кремния, силицида железа и аморфной фазы, выявляемых по рентгенофазовому анализу (табл. 2). Для ШП калиевого ряда, содержавшей углерод, кварц, слюду и микроклин, также наблюдается образование карбида кремния, силицида железа и аморфной фазы (табл. 2). Сканирующая электронная микроскопия позволяет визуализировать и определить состав микроразмерных компонент (рис. 1, *a*): силицидов железа в виде светлых областей на СЭМ изображениях с размерами менее $1\,\mu$m и сферических образований сложного состава (Si, Al, Mg, Na, K, O) с размерами от долей до $5\,\mu$m. Исходя из рентгенофазового анализа, образования с подобным составом не представлены кристаллической фазой и при учете сильно размытых пиков на рентгенограммах могут считаться аморфными и определены как стеклосферы. По результатам ПЭМ

Таблица 2. Минеральный состав (по результатам рентгеновского исследования), параметры углерода (по рамановской спектроскопии) и электрофизические свойства ШП различного типа до и после HT

Состав, свойства	ShRL		ShRMr	
	Исходный	HT	Исходный	HT
Минеральный состав, wt.%	Рентгенофазовый анализ			
Шунгит* (минералоид) — C, примеси — сульфиды, карбонаты и др. микро- и нано-минералы	42	36	41	32
Кварц** — SiO_2, примеси Ca, Fe, Mn, Cu, Mg и др.	16	6	48	10
Мусковит** — $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, примеси Mg, Fe, Cr, Mn и др.			9.5	
Микроклин** — $K[AlSi_3O_8]$, примеси Na, Fe, Ca, Li			1.5	
Альбит** — $Na[AlSi_3O_8]$, примеси K, Ca, Rb, Cs и др.	40			
Хлорит** — $(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2(Mg,Fe)_3(OH)_6$, примеси Li, Cr, Zn, Mn и др.	2			
SiC**		26		34
Fe_3Si**		15		12
Аморфная фаза*** (Si, Al, Mg, Na, K, O)		17		12
Параметры углерода	Рамановская спектроскопия			
La, nm	2.55	6.83	2.05	5.78
Leq, nm	3.26	20.4	2.52	17.5
Δw_{2D}, cm^{-1}	59	15	78	19
Свойства	Электрофизические измерения			
σ, S/m	250	300	135	60
E_1, eV	0.0086	0.0066	0.0057	0.0028
E_2, eV	0.0007	0.0019	n/a	n/a
SE, dB	46.9/48.1/57.3	48.6/51.3/67.3	45.0/46.3/54.5	43.2/44.2/52.6
(0.1/100/1000 MHz)				

Примечание. *C — содержание углерода определено по результатам дериватографического анализа; ** — состав рассчитан в программе Siroquant по содержанию кристаллических фаз в рентгенодифракционном спектре с учетом известного содержания углерода; *** — содержание аморфной фазы оценено на основе ее микроэлементного состава, общего химического анализа и фона рентгенограмм в программе Siroquant.

термообработка ШП приводит к появлению наноразмерных гиперфуллереновых (полых сферических или эллипсоидных) углеродных структур, волокнистых карбидов кремния и частиц силицида железа (рис. 1, *b, c*). Новые наноразмерные фазы образуются при термообработке в ходе твердофазных реакций, в том числе каталитически инициируемых, между минеральными компонентами и углеродом ШП. Мелкоглобулярный шунгитовый углерод непосредственно преобразуется в гиперфуллереновые структуры (рис. 1, *b*), аналогичные частицам, обнаруженным в ШП, подвергшейся нагреву в результате контактного метаморфизма [17]. В результате взаимодействия углерода с мелкодисперсными минералами формируются нановолокна и наночастицы карбида кремния, а также наночастицы силицида железа, которые могут быть инкапсулированы в углеродные оболочки (рис. 1, *b*). В целом для обеих пород при термообработке образуются сходные комплексы перекрывающихся наноразмерных компонент различной природы (электропроводящих, магнитных и диэлектрических), которые способны обеспечить эффективное рассеивание микроволновой энергии [11]. Однако для первой породы определены (табл. 2) более высокие содержания углерода и ферромагнитного силицида Fe_3Si, обладающего большим коэффициентом спиновой поляризации электронов [18], а для второй — повышенное содержание карбида кремния, характеризующегося минимальными значениями диэлектрических потерь [19].

Структурное состояние шунгитового углерода оценивалось по спектрам комбинационного рассеяния (рис. 2).

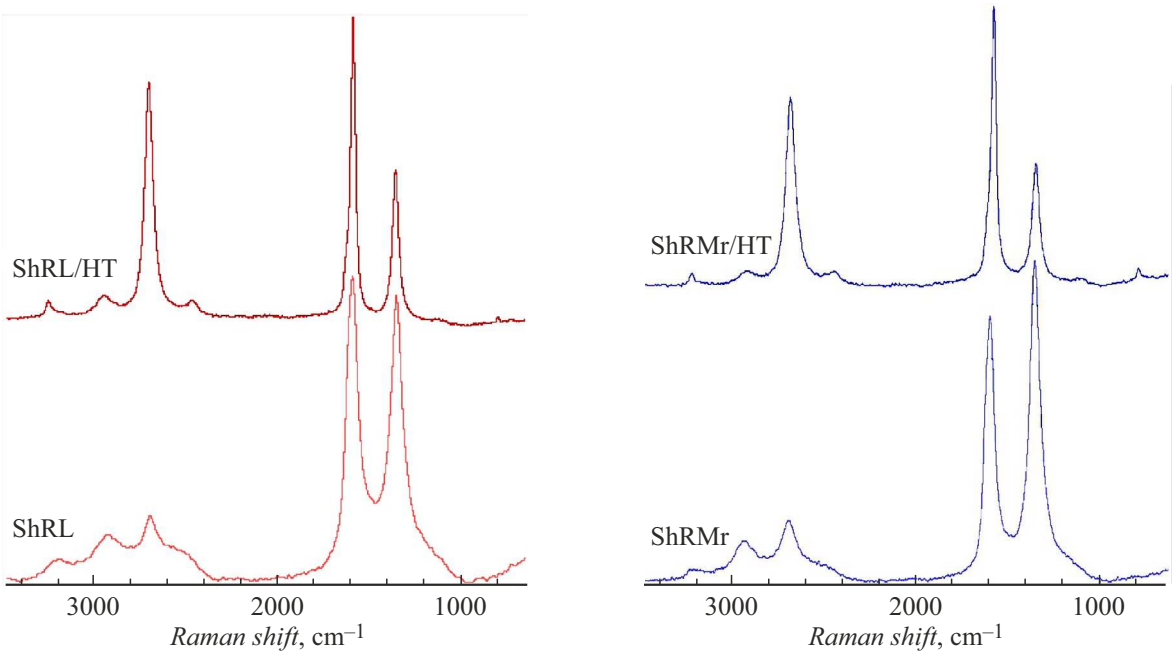

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния исходных (ShRL и ShRMr) и термообработанных (ShRL/HT и ShRMr/HT) образцов.

Углерод исходного образца ShRL по сравнению с углеродом ШП ShRMr характеризуется увеличенным размером бездефектной области графенового слоя, идентичной по рентгеновским данным области когерентного рассеяния (La). А также имеет более высокую трехмерную упорядоченность согласно полуширине пика 2D ($\Delta w_{2\mathrm{D}} \sim 2690\,\mathrm{cm}^{-1}$) [20]. При этом увеличенная протяженность непрерывного графенового слоя с учетом извилистости (Leq) свидетельствует о большей длине свободного пробега фононов и электронов в слое [20] (табл. 2). НТ обеих ШП вызывает образование полых углеродных структур и возрастание общей упорядоченности углерода, на что указывают более высокие значения Leq и меньшие величины $\Delta w_{2\mathrm{D}}$ (табл. 2). Однако углерод образца ShRL имеет большие размеры графенового слоя и более высокую трехмерную упорядоченность, что определяет его более высокую электрическую проводимость.

Измеренные значения электропроводности исходных образцов значительно различаются, несмотря на близкое содержание углерода (табл. 2). При этом более высокая электропроводность образца ShRL по отношению к ShRMr согласуется с соответственно большей упорядоченностью углерода. Термообработка приводит к снижению содержания углерода в обоих образцах. Однако, несмотря на это, электропроводность образца ShRL увеличивается, а ShRMr уменьшается (табл. 2). Зависимость электропроводности от температуры для ШП различного типа, как до, так и после термообработки, имеют полупроводниковый характер проводимости в диапазоне от 77 до 300 K. На основе полученных результатов, была проведена оценка энергии активации проводимости образцов путем построения графика зависимости электропроводности от температуры в полулогарифмической системе координат [21]. Если по оси ординат отложить $\ln\sigma$, а по оси абсцисс $1/T$, то энергию активации можно вычислить как $E = 2k\,\mathrm{tg}\,\alpha$, где α — угол наклона прямой к оси абсцисс, k — постоянная Больцмана. Величина энергии активации проводимости представляет собой комбинацию энергии активации процессов генерации носителей заряда и их перемещения. В общем случае эта зависимость описывается ломаной линией с точкой перегиба при температуре перехода между различными типами проводимости [22]. Для вычисления $\mathrm{tg}\,\alpha$ была проведена аппроксимация полученных кривых линейным типом регрессии (рис. 3). Коэффициент детерминации для образцов ShRMr и ShRMr/HT оказался равным 0.94 и 0.97, а для ShRL и ShRL/HT — 0.61 и 0.85 соответственно.

Довольно высокие значения коэффициента детерминации для образцов ShRMr и ShRMr/HT позволили оценить $\mathrm{tg}\,\alpha$ и E для каждой из соответствующих кривых (рис. 3, табл. 2). Напротив, низкие значения коэффициента детерминации для ShRL и ShRL/HT, свидетельствующие о существенном перегибе кривых, определили возможность их разделения на два участка, каждый из которых хорошо аппроксимировался линейной регрессией с коэффициентом детерминации выше 0.9 (рис. 3, табл. 2). Для каждого их этих образцов были определены по два значения $\mathrm{tg}\,\alpha$ и E. Наличие перегиба графиков зависимости электропроводности от температуры для образцов ShRL и ShRL/HT свидетельствует о том, что при 180 и 200 K, соответственно, наблюдается увеличение энергии активации без изменения полупровод-

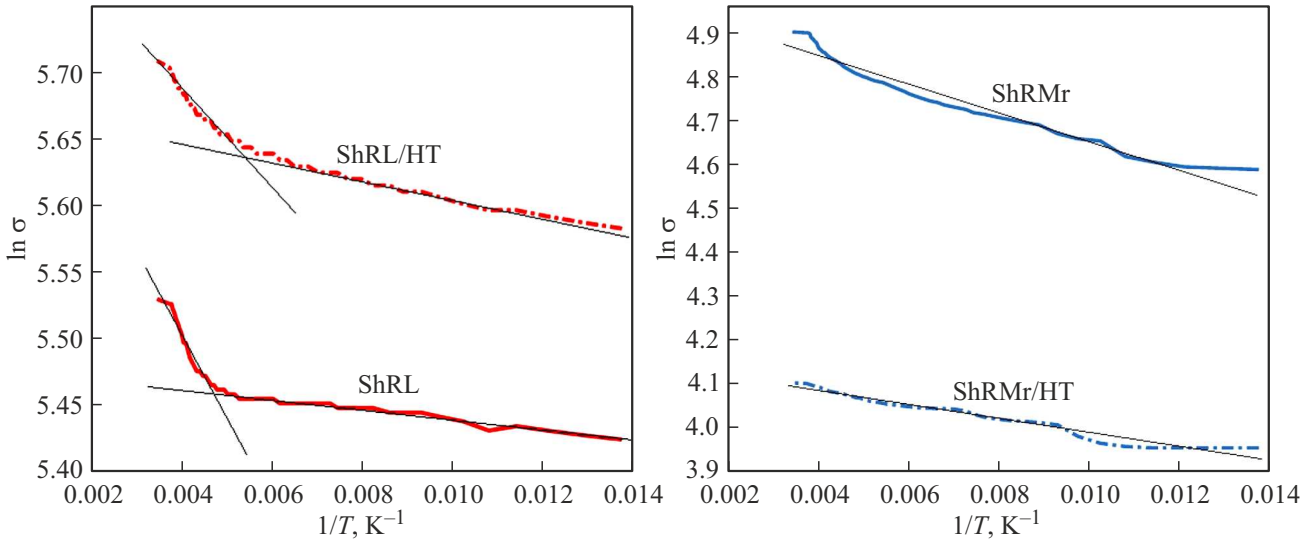

Рис. 3. Графики зависимости электропроводности от температуры для исходных (ShRL и ShRMr) и термообработанных (ShRL/HT и ShRMr/HT) образцов в полулогарифмическом масштабе.

никового характера проводимости. Однако, несмотря на выбор линейной регрессии для образцов ShRMr и ShRMr/HT, на участках кривых от 80 K (0.012 по $1/T$ на рис. 3) до 110 K (0.009) также наблюдается перегиб, что свидетельствует о локальном изменении энергии активации для этих образцов. Таким образом, для обеих пород после термообработки значения энергии активации электропроводности снижаются при сохранении их характерных особенностей.

Ранее было установлено, что энергия активации проводимости ШП не зависит от содержания углерода и находится в диапазоне 0.003–0.005 eV в области относительно низких температур (до 300 K) [23]. Значения энергии активации проводимости, полученные в нашем исследовании, близки к этим данным, однако зависят при близком процентном содержании углерода от типа породы и ее преобразования при HT. Материалы, полученные после термообработки обеих ШП, представляют собой сложные многофазные композиты, содержащие, помимо углерода, силицид железа, который обладает высокой энергией активации проводимости (не менее 0.015 eV) [24]. При этом характерные особенности полученных зависимостей (рис. 3) остаются аналогичными как для исходных, так и для термообработанных пород, в которых единственной химически неизмененной компонентой остается углерод, что позволяет сделать вывод о его преимущественном влиянии на электропроводность образцов.

Эффективность экранирования (SE) при комнатной температуре в диапазоне частот от 100 kHz до 1 GHz возрастает с частотой для всех образцов, хотя и отличается для ShRL и ShRMr, как показано на рис. 4 и в табл. 2. Рост SE является закономерным, так как затухание электромагнитной волны в экране функционально зависит от удельной проводимости материала,

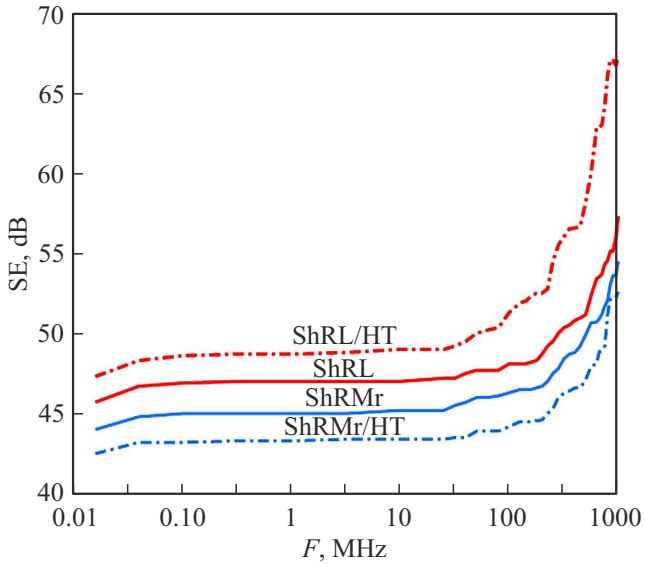

Рис. 4. Графики зависимости эффективности экранирования (SE) от частоты электромагнитного поля для исходных и термообработанных ШП.

которая, в свою очередь, возрастает с увеличением частоты. С точки зрения волновых представлений эффект экранирования проявляется за счет многократного отражения электромагнитных волн от поверхности экрана и затухания электромагнитной энергии в его толще. HT и сопутствующее преобразование пород приводят к различной степени снижения процентного содержания углерода, а также к образованию наноразмерных силицидов железа и карбидов кремния. Различия в содержании этих компонентов вызывают разнонаправленные изменения эффективности экранирования получаемых материалов и согласуется с изменением их электрической

проводимости (табл. 2). Для ShRL/HT эффективность экранирования возрастает, в то время как для ShRMr/HT она снижается. Поскольку SE является функцией как отражения, так и поглощения ЭМИ материалом [25], то для термообработанных пород SE определяется как их проводимостью, так и магнитными потерями вследствие естественного ферромагнитного резонанса и вихревых токов в силициде железа и диэлектрическими потерями за счет варьирования диэлектрической проницаемости и поляризационной релаксации в углероде и карбиде кремния [26]. Также ослабление излучения может быть вызвано не только диэлектрическими потерями, но и многократным отражением электромагнитной волны в области значительного изменения волнового сопротивления. Такие условия могут возникнуть как внутри полых углеродных структур, так и на поверхности металлсодержащих включений.

Исходя из существенного падения проводимости для образца ShRMr/HT (табл. 2) следует, что основным фактором изменения SE является проводимость породы, связанная с распределением и проводимостью содержащихся в ней углерода, карбида кремния и силицида железа. В целом электрофизические свойства ШП обусловлены структурными особенностями углеродной и минеральных компонент, их распределением в породе, присутствием микроэлементов и минералов, обладающих магнитными и диэлектрическими свойствами. Многообразие ШП позволяет в широких пределах изменять их состав и свойства путем модификации и создавать композиты, сочетающие в себе компоненты, вызывающие электромагнитные и диэлектрические потери ЭМИ, что является актуальным направлением в области разработки эффективных радиоэкранирующих материалов [26].

Выводы

Исследованы ШП различного типа с одинаковым процентным содержанием углерода, но разным минеральным составом и упорядоченностью углерода. Проведена высокотемпературная обработка ШП, вызвавшая образование наноразмерных полых углеродных структур, волокнистых карбидов кремния, частиц силицида железа и микростеклосфер. Установлено, что электрофизические свойства исходных и термообработанных ШП определяются содержанием и упорядоченностью углерода, а также, минеральными компонентами, и могут существенно различаться для ШП с близким содержанием углерода. Электрическая проводимость ШП при температурах от 77 до 300 K имеет полупроводниковый характер проводимости, но разный вид вследствие различной энергии активации проводимости ($0.0007-0.0086$ eV) и ее изменения с температурой для исходных и термообработанных пород. Измерена эффективность экранирования при комнатной температуре в диапазоне частот от 100 kHz до 1 GHz, выявлено, что термообработка приводит к противоположным изменениям в эффективности экранирования: увеличению для ШП натриевого типа и снижению для ШП калиевого типа. В результате проведенных исследований установлено, что для эффективного использования ШП в качестве радиоэкранирующих материалов необходимо учитывать не только содержание углерода, но также его структурное состояние и тип породы, определяющий ее минеральный состав.

Благодарности

Авторы благодарят Ю.А. Марковского за термообработку и И.С. Инину за рентгенофазовый анализ шунгитовых пород, а также рецензентов за критические замечания.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 1022040400163-5) по плану научных исследований ИГ КарНЦ РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования КарНЦ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] V.V. Kovalevski, A.V. Prikhodko, P.R. Buseck. Carbon, **43** (2), 401 (2005). DOI: 10.1016/j.carbon.2004.09.030

[2] M.A. Augustyniak-Jablokow, Y.V. Yablokov, B. Andrzejewski, W. Kempinski, S. Los, K. Tadyszak, M.Y. Yablokov, V.A. Zhikharev. Phys. Chem. Minerals, **37** (4), 237 (2010). DOI: 10.1007/s00269-009-0328-9

[3] Ю.Е. Дейнес, В.В. Ковалевский, И.В. Кочнева, И.А. Мошников, В.С. Рожкова, Тр. КарНЦ РАН, **2**, 84 (2020). DOI: 10.17076/geo1187

[4] I.A. Moshnikov, V.V. Kovalevski, Yu.A. Markovskii. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, **30** (1), 1 (2021). DOI: 10.1080/1536383X.2021.1998004.

[5] В.В. Ковалевский, И.В. Кочнева, В.С. Рожкова, Неорган. матер., **59** (7), 766 (2023). DOI: 10.31857/S0002337X23070096 [V.V. Kovalevski, I.V. Kochneva, V.S. Rozhkova. Inorganic Mater., **59** (7), 736 (2023). DOI: 10.1134/s0020168523070099].

[6] S.V. Kovalevskii, I.A. Moshnikov, V.V. Kovalevski. Nanosyst.: Phys. Chem. Math., **9** (4), 468 (2018). DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-4-468-472

[7] Г.В. Симбирцева, Н. П. Пивень, С. Д. Бабенко. Хим. физ., **39** (12), 60 (2020). DOI: 10.31857/S0207401X20120146 [G.V. Simbirtseva, N.P. Piven', S.D. Babenko. Russ. J. Phys. Chem. B, **14** (6), 980 (2020). DOI: 10.1134/S1990793120060287].

[8] С.П. Беляев, С.К. Гордеев, В.А. Чеканов, С.Б. Корчагина, И.А. Денисов, П.И. Белобров. ФТТ, **56** (1), 151 (2014). [S.P. Belyaev, S.K. Gordeev, V.A. Chekanov, I.V. Golosovsky, S.K. Gordeev, S.B. Korchagina, I.A. Denisov, P.I. Belobrov. Physics Solid State, **56** (1), 152 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414010028]
[9] H. Akbari, Sh. Taeb, A. Adibzadeh, H. Akbari. J. Biomed. Phys. Eng., **13** (4), 299 (2023). DOI: 10.31661/jbpe.v0i0.2010-1203
[10] S. Kumar, P.P. Pathak. Int. J. Innov. Sci. Res. Technol., **9** (3), 2008 (2024). DOI: 10.38124/ijisrt/IJISRT24MAR1491
[11] M.F. Elmahaishi, R.S. Azis, I. Ismail, F.D. Muhammad. J. Mater. Res. Techn., **20**, 2188 (2022). DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.07.140.
[12] Е.И. Теруков, А.А. Бабаев, А.Г. Ткачев, Д. В. Жилина. ЖТФ, **88** (7), 1075 (2018). DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48927.92-19 [E.I. Terukov, A.A. Babaev, A.G. Tkachev, D.V. Zhilina. Tech. Phys., **63** (7), 1044 (2018). DOI: 10.1134/S1063784218070289]
[13] Е.А. Голубев. ФТТ, **55** (5), 995 (2013). [E.A. Golubev. Physics Solid State, **55** (5), 1078 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413050107]
[14] Ю.В. Самухина, Г.М. Николадзе, Т.А. Кулькова, А.К. Буряк. Журн. физ. химии, **97** (2), 258 (2023). DOI: 10.31857/S0044453723020231 [Yu.V. Samukhina, G.M. Nikoladze, T.A. Kulkova, A.K. Buryak. Russ. J. Phys. Chem. A, **97** (2), 373 (2023). DOI: 10.1134/S0036024423020231]
[15] В.П. Подольский, В.В. Волков, О.Б. Кукина, А.В. Андреев. Научный журнал строительства и архитектуры, **1** (65), 69 (2022). DOI: 10.36622/VSTU.2022.65.1.006 [V.P. Podolsky, V.V. Volkov, O.B. Kukina, A.V. Andreev. Russ. J. Building Construction and Architecture, **3** (55), 7 (2022). DOI: 10.36622/VSTU.2022.55.3.007]
[16] I.A. Moshnikov, V.V. Kovalevski. Nanosyst.: Phys. Chem. Math., **7** (1), 214 (2016). DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-1-214-219
[17] S.Y. Chazhengina, V.V. Kovalevski. Eur. J. Mineral, **25**, 835 (2013). DOI: 10.1127/0935-1221/2013/0025-2327
[18] С.А. Лященко, З.И. Попов, С.Н. Варнаков, Т.С. Шамирзаев, А.В. Латышев, А.А. Саранин. ЖЭТФ, **147** (5), 1023 (2015). DOI: 10.7868/S004445101505016X [S.A. Lyashchenko, Z.I. Popov, S.N. Varnakov, E.A. Popov, M.S. Molokeev, I.A. Yakovlev, A.A. Kuzubov, S.G. Ovchinnikov, T.S. Shamirzaev, A.V. Latyshev, A. Saranin. J. Exp. Theor. Phys., **120** (5), 886 (2015). DOI: 10.1134/S1063776115050155]
[19] B. Zhang, Q. Jing, Sh. Yan, J. Guo, W. Liu, Ch. Sun, Z. Wang. Carbon, **218** (1), 118727 (2024). DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118727
[20] N. Larouche, B.L. Stansfield. Carbon, **48** (3), 620 (2010). DOI: 10.1016/j.carbon.2009.10.002
[21] B.L.H. Azari, T. Wicaksono, J.F. Damayanti, D.F.H. Azari. Comput. Exp. Res. Mater. Renewable Energy (CERiMRE), **4** (2), 71 (2021). DOI: 10.19184/cerimre.v4i2.28371
[22] Н.Ф. Мотт, Э.А. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (Мир, М., 1982). [пер. с англ. N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979)]
[23] Е.А. Голубев, И.В. Антонец, Р.И. Королев. ФТТ, **65** (12), 2111 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56735.5136k
[24] А.А. Гребенников, В.С. Железный, Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, О.Н. Певченко. Вестник Воронежского гос. тех. ун-та, **9** (6–1), 77 (2013).
[25] D.D.L. Chung. Carbon, **39** (2), 279 (2001). DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00184-6
[26] A. Xie, B. Zhang, Y. Ge, X. Wang, P. Xu, Zh. Feng, Y. Maozhong, Zh. Zhe. J. Mater. Res. Tech., **25**, 4833 (2023). DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.06.132