

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ШУНГИТА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОСИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. И. В. Антонец<sup>а</sup>, Е. А. Голубев<sup>б</sup>, В. Г. Шавров<sup>в</sup>\*, В. И. Щеглов<sup>в</sup>\*\*

<sup>а</sup>Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина,  
Октябрьский просп., 55, Сыктывкар, 167001 Российская Федерация

<sup>б</sup>Институт геологии Коми НЦ УРО РАН,

ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 Российская Федерация

<sup>в</sup>Институт радиотехники и электроники РАН им. В.А. Котельникова,  
ул. Моховая, 11, корп. 7, Москва, 125009 Российская Федерация

\*E-mail: shavrov@cplire.ru

\*\*E-mail: vshcheg@cplire.ru

Поступила в редакцию 11.12.2018 г.

После доработки 08.06.2021 г.

Принята к публикации 27.06.2021 г.

Методом электросилового спектроскопии исследованы пространственные и электрические параметры природного углеродсодержащего шунгита с различным содержанием углерода. Измерены вольт-амперные характеристики, по которым определена зависимость проводимости шунгита от содержания углерода. Показано, что общий ход полученной зависимости успешно коррелирует с подобными данными контактного и СВЧ-методов. Предложена модель структуры шунгита в виде углеродных гранул в кварцевой матрице. Показано, что наиболее близкому к эксперименту значению концентрации углерода около 40% соответствует модель смыкания кубических гранул по диагонали грани куба.

DOI: 10.31857/S0033849422020012

### ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей задачей техники является создание планарных структур, экранирующих электромагнитное излучение [1–3]. Перспективным материалом для таких структур является природный минерал шунгит, обладающий высокой экранирующей способностью [4]. Другим важнейшим применением шунгита является его использование в качестве составной части (анода) источников тока на основе лития, обладающих весьма высокими энергетическими возможностями в сочетании с крайне малыми габаритами [5, 6]. Главным преимуществом шунгита для перечисленных применений в сравнении с другими, в первую очередь синтетическими углеродсодержащими материалами, является его сравнительно низкая стоимость в сочетании с огромными природными запасами [7].

Шунгит представляет собой горную породу, занимающую промежуточное положение между графитом и антрацитом [8, 9]. За проводящую способность шунгита отвечают графеновые пачки, собранные в более крупные глобулы, далее образующие крупные проводящие слои между непроводящими включениями, состоящими из кварца [10, 11]. При этом интегральную проводимость

шунгита определяет количественное содержание проводящего углерода и его пространственное распределение между непроводящими областями.

В связи с перечисленными задачами важнейшим вопросом становится выяснение структурных и электрических параметров шунгита.

Связь между содержанием углерода и проводимостью шунгита исследовалась в ряде работ, частично обобщенных в [9]. Сильное влияние на проводимость графеносодержащей среды, в том числе в СВЧ-диапазоне, выявлено со стороны структурных особенностей и ориентации графеновых пачек [12, 13].

Можно отметить два уровня структуризации шунгита. Первый – “микроуровень” в масштабе нанометров, отражающий структуру графеновых пачек, собранных в глобулы и ленты, конгломерация которых образует более или менее однородные области, состоящие преимущественно из углерода [7, 14].

Второй – “макроуровень” в масштабе микрометров, где области с преобладающим содержанием углерода перемежаются с областями из кварца, в которых углерод практически отсутствует. Размеры таких областей превышают раз-

меры образований первого уровня на три-четыре порядка и более.

Структура и обусловленные ею электропроводящие свойства шунгита на первом уровне рассматриваются в значительном числе работ, из которых можно отметить, например, [7, 14]. Структура на втором уровне исследована недостаточно, в первую очередь из-за высокой степени хаотичности в пространственном распределении проводящих и непроводящих областей.

Типичным методом исследования структуры шунгита на втором уровне является растровая электронная микроскопия [14–16], позволяющая получить карты пространственного распределения углерода [8, 14]. Однако при этом остаются неизвестными интегральная удельная проводимость шунгита и ее связь с внутренним строением материала. Удельная проводимость достаточно хорошо измеряется контактным методом [17–19], однако связь ее с внутренней структурой шунгита остается неясной.

Перспективным методом одновременного решения обеих задач, т.е. исследования поверхности и измерения проводимости, является метод электросиловой спектроскопии. По-видимому, исторически первое применение этого метода для изучения шунгита отражено в работе [20], а дальнейшее его применение к графиту отмечено в работе [21]. Однако построение на основе этого метода достаточно подробной модели пространственного распределения углерода в шунгите отсутствует.

Цель данной работы – исследовать шунгит методом электросиловой спектроскопии, а также создать модель пространственного геометрического расположения его электропроводящих свойств.

## 1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И ОБРАЗЦЫ

Статическая проводимость в данной работе была исследована двумя методами. Первый – метод электросиловой спектроскопии с помощью атомно-силового микроскопа [20, 22]. Измерения проводили на сканирующем зондовом микроскопе Интегра Прима (NT-MDT, Зеленоград). Пространственное разрешение, ограничиваемое шумом регистрирующей системы, составляло 0.03 нм. Измерения проводили сканированием по осям  $x$  и  $y$  на площади  $20 \times 20$  мкм, а вдоль оси  $z$  на 15 мкм.

Второй – контактный метод, позволяющий получить интегральное значение проводимости по довольно большой площади образца (до  $1...2$  см<sup>2</sup>). Методика измерений полностью совпадает с описанной в работах [17–19].

Для полноты получаемых данных, кроме статической измерялась динамическая проводимость на СВЧ в диапазоне 28...40 GHz. Измерения выполняли по отражению и прохождению сигнала СВЧ с

**Таблица 1.** Содержание углерода в исследованных образцах

Номер образца	Содержание углерода, %	
	весовое	объемное
1	18	24
2	30	41
3	35	47
4	62	73
5	93	96
6	95	97
7	96	97
8	96	97
9	97	98
10	98	98

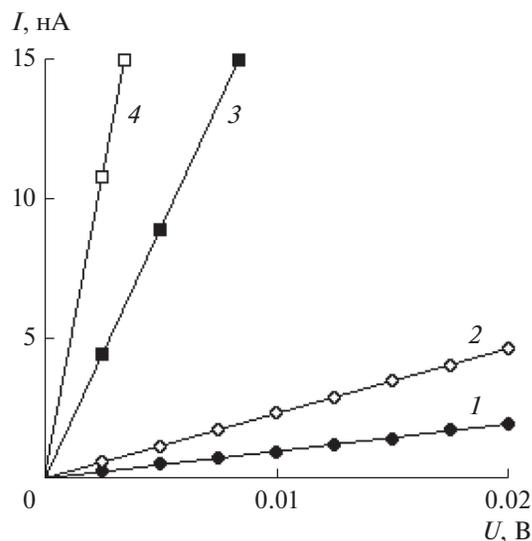
помощью спектрометра с генератором качающейся частоты ГКЧ-65 и индикатором ЯР-67. Методика измерений на СВЧ описана в работах [18, 19].

Образцы были выполнены в виде полированных пластин из шунгита толщиной 20...50 мкм, площадью до  $2...3$  см<sup>2</sup>, наклеенных на стеклянные пластинки толщиной 1 мм. Содержание углерода в образцах определялось методом кулонометрического титрования на анализаторе АН-7529 [9, 14, 20]. Весовое и объемное содержание углерода представлено в табл. 1.

Следует отметить, что для измерения статической проводимости достаточно объективным является только контактный метод, так как при методе силовой спектроскопии значительный вклад в сопротивление вносит контакт зонда микроскопа с поверхностью образца. Кроме того, контактный метод дает значения удельной проводимости, так как геометрические размеры образца составляют единицы миллиметров и легко измеримы. Метод электросиловой спектроскопии позволяет измерить абсолютную величину сопротивления или проводимости образца в точке размещения зонда, а получение удельной величины требует пересчета, затрудняемого некоторой неопределенностью размера контакта из-за сложности геометрического рельефа образца. В результате получаемые этим методом значения сопротивления, как правило, на три порядка превышают значения, определяемые контактным методом.

## 2. СОПРОТИВЛЕНИЕ И ПРОВОДИМОСТЬ ПО ВОЛЬТ-АМПЕРНЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

Для определения статической проводимости были использованы измеренные с помощью сило-



**Рис. 1.** Вольт-амперные характеристики для образцов шунгита с различным содержанием углерода: 1 – 18% (образец 1); 2 – 30% (образец 2); 3 – 62% (образец 4); 4 – 96% (образец 7).

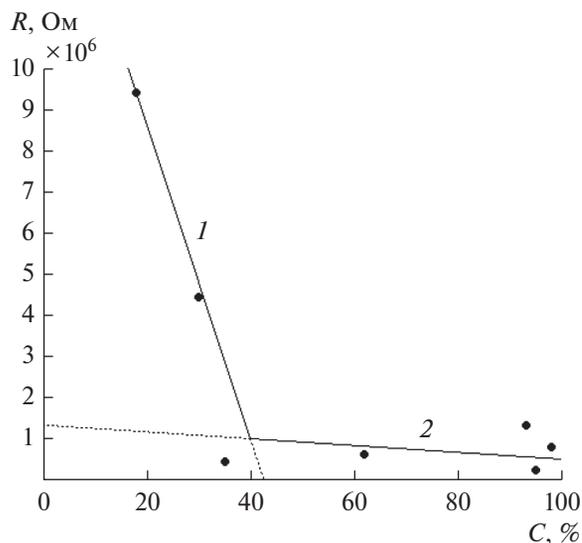
вого микроскопа вольт-амперные характеристики (ВАХ), т.е. зависимости тока, протекающего через контакт, от приложенного к этому контакту напряжения.

На рис. 1 представлены ВАХ для четырех образцов шунгита (образцы 1, 2, 4 и 7) с различным содержанием углерода. Как видно, ВАХ имеют в основном линейный характер, причем их наклон при повышении концентрации углерода возрастает, что соответствует увеличению объемного содержания проводящего вещества относительно непроводящего.

Результаты измерения сопротивления и проводимости по ВАХ для образцов с различным содержанием углерода приведены в табл. 2. Из таблицы

**Таблица 2.** Сопротивление и проводимость образцов

Номер образца	$V$ , В	$J$ , нА	$R$ , МОм	$R^{-1}$ , МОм $^{-1}$
1	0.0188	2.22	9.400	0.106
2	0.0196	4.89	4.454	0.224
3	0.0032	10.22	0.348	2.874
4	0.0072	12.89	0.621	1.610
5	0.0124	10.22	1.348	0.742
6	0.0020	13.33	0.167	5.988
7	0.0032	13.33	0.267	3.745
8	0.0036	12.89	0.310	3.226
9	0.0016	14.22	0.125	8.000
10	0.0080	10.22	0.870	1.149



**Рис. 2.** Зависимость сопротивления образцов 1–6 и 10 от концентрации углерода: точки (каждая точка соответствует отдельному образцу) – эксперимент, кривые 1 и 2 – аппроксимация по формулам (1) и (2) соответственно. Результирующая кривая выделена сплошной линией.

видно, что, несмотря на монотонное увеличение содержания углерода в образце, сопротивление меняется не монотонно, а претерпевает некоторые скачки в ту или иную сторону. Однако все же тенденция уменьшения сопротивления по мере увеличения концентрации углерода прослеживается вполне очевидным образом.

Для большей наглядности зависимости сопротивления от концентрации углерода представлены на рис. 2, где показаны экспериментальные точки, построенные по табл. 2, а также аппроксимирующие их линии.

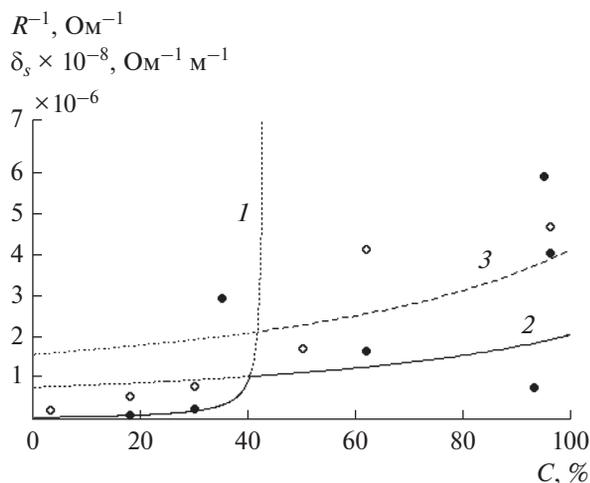
Из рисунка видно, что сопротивление по мере увеличения концентрации углерода в общем падает. При этом четко прослеживаются две ярко выраженные тенденции: при концентрациях менее 40% линия более крутая, при концентрациях более 40% – более пологая. В соответствии с этим аппроксимирующие линии 1 и 2, соответствующие концентрациям менее 40% и более 40%, построены по следующим формулам:

$$y_1 = K(-0.3570x + 15.36); \quad (1)$$

$$y_2 = K(-0.008x + 1.3), \quad (2)$$

где  $K = 10^6$ ,  $x$  соответствует концентрации углерода  $C$  (%),  $y_1$ ,  $y_2$  соответствуют  $R$  (Ом). Результирующая кривая, выделенная сплошной линией, имеет резкий излом вблизи концентрации 40%.

На рис. 3 темными точками представлены полученные по данным табл. 1 зависимости обратного сопротивления, т.е. проводимости образцов



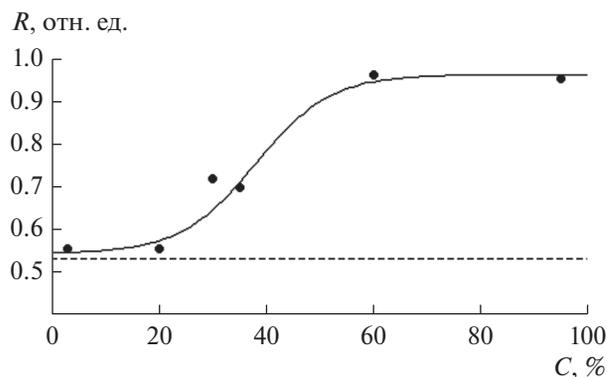
**Рис. 3.** Зависимость обратного сопротивления (проводимости) – среднее по всем данным для образцов 1–6, 10 (каждая точка соответствует отдельному образцу) от концентрации углерода (темные точки); светлые точки – значения статической проводимости, измеренные контактным методом; кривые 1 и 2 – аппроксимация по формулам (1) и (2) соответственно, кривая 3 построена по данным контактного метода по формуле (2). Результирующая кривая выделена сплошной линией.

от концентрации углерода. На том же рисунке светлыми точками показаны значения статической проводимости, измеренные контактным методом. Для приведения к единству масштаба по вертикальной шкале эти значения умножены на калибровочный коэффициент, равный  $10^8$ .

Из рисунка видим, что светлые точки довольно близко подходят к темным точкам (различие составляет не более двух-трех раз). То есть измерения по ВАХ вполне пригодны для оценки интегральной удельной проводимости образца в целом. Поэтому далее рассмотрим особенности именно этих данных.

Из расположения темных точек можно видеть, что зависимость претерпевает резкий подъем вблизи концентрации 40%, что соответствует выбросу вверх точки при  $C = 35\%$ . Второй подъем имеет место при приближении концентрации к 100%. Для аппроксимации экспериментальных точек были использованы обратные кривые, соответствующие формулам (1) и (2). Результирующая зависимость представлена сплошной линией.

С учетом сильного разброса точек вблизи концентрации 100% была построена дополнительная кривая 3, так чтобы она, оставаясь подобной кривой 2, проходила через середину расположения точек при концентрации 93...98%. Для построения такой кривой использовали удвоенную формулу кривой 2 (пунктир).



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента отражения СВЧ-сигнала ( $f = 27...38$  ГГц) от концентрации углерода: точки – эксперимент (каждая точка соответствует отдельному образцу 1–6), сплошная кривая – аппроксимация, пунктир – коэффициент отражения от стеклянной подложки ( $R = 0.53$ ).

Из рисунка видно, что проводимость резко увеличивается вблизи концентрации 40%, а также слегка возрастает при стремлении концентрации к 100%. То есть можно полагать, что имеются два различных механизма роста проводимости с разной интенсивностью: сильный реализуется при  $C = 40\%$  и слабый при  $C = 100\%$ .

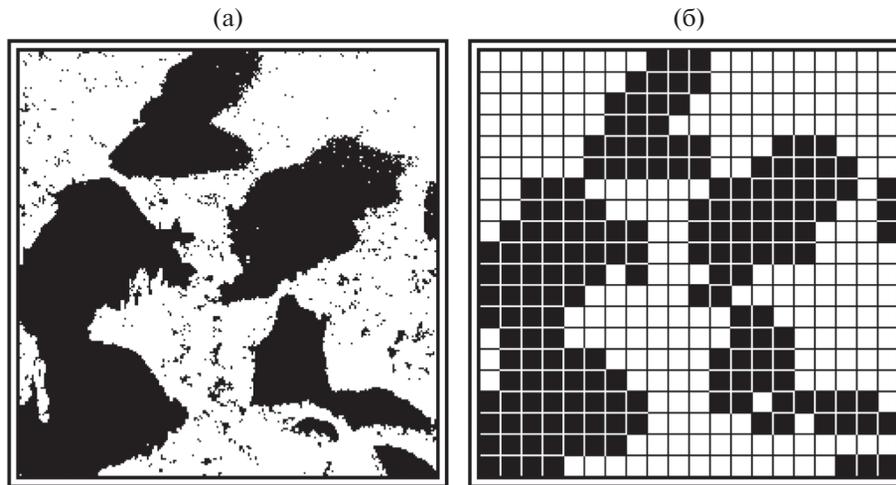
Для дополнительной оценки влияния концентрации углерода на проводимость было исследовано отражение СВЧ-сигнала от исследованных образцов. Соответствующая зависимость коэффициента отражения  $R$  (по мощности) от концентрации углерода показана на рис. 4. Аппроксимирующая кривая построена по формуле

$$y = 0.21 \operatorname{th}(0.07x - 2.71) + 0.75, \quad (3)$$

где  $y$  соответствует  $R$  (отн. ед.).

Из рисунка видно, что за вычетом отражения от стекла, кривая имеет резкий перепад в окрестности концентрации  $C = 38\%$ . Это означает, что как раз вблизи такой концентрации проводимость резко возрастает.

Приведенные здесь данные относятся к динамической проводимости, которая может превышать статическую на порядок и более [23–25] за счет механизма гранулярных токов [26], проявляющего себя задолго до порога перколяции. То есть результирующая кривая несколько смещается в сторону меньшего содержания углерода. Согласно классическим представлениям [27], порог перколяции имеет место при концентрации где-то около 50%. Таким образом, результаты измерения коэффициента отражения можно считать дополнительным подтверждением факта резкого роста статической проводимости при концентрации углерода около 40%.



**Рис. 5.** Карта проводимости шунгита (а) и ее бинарное представление (б) для образца 3: белые области – углерод, черные – кварц (размер области –  $20 \times 20$  мкм).

При сравнении рис. 2–4 видно, что резкий рост проводимости (или резкое падение сопротивления) приходится на  $C = 40\%$ , а перепад коэффициента отражения – на  $C = 38\%$ , т.е. оба резких перепада происходят при одной и той же концентрации углерода. Исходя из совпадения концентраций, можно полагать, что в обоих случаях работает один и тот же механизм. Рассмотрим возможную модель такого механизма на основе геометрического фактора.

В связи с высокой сложностью конфигурации проводящих и непроводящих областей шунгита представляет интерес найти сравнительно простой метод моделирования его структуры на макроуровне (рис. 5).

На рис. 5а представлена карта распределения углерода по поверхности шунгита, составленная по результатам измерения методом электросиловой спектроскопии для образца 3 (см. табл. 1). Весовое содержание углерода в образце составляет 35%, что соответствует объемному содержанию 47%, так что суммарное соотношение на рисунке площадей белых (проводящий углерод) и черных областей (непроводящий кварц) получается примерно равным.

На рис. 5б показано представление карты проводимости на бинарном уровне. Это представление получено путем наложения на исходную карту квадратной сетки с шагом в 1 мкм, после чего единичные квадраты сетки, в которых черный цвет преобладает над белым, окрашивались в черный цвет, а все остальные – в белый.

Из рисунка видно, что бинарное представление отражает пространственную картину распределения проводящего углерода по площади образца с точностью до размера ячейки сетки.

Теперь предположим, что структуру шунгита можно представить в виде совокупности ячеек, соответствующих ячейкам сетки (далее – гранулы). В работах [28, 29] представлены две возможные модели распределения гранул в шунгите, условно названные “кубики с перколяцией” и “песок с жидкостью”. Обе модели предполагают распределение гранул в узлах правильной кубической решетки. Естественно предположить, что проводимость материала в целом будет определяться возможностью смыкания гранул друг с другом.

### 3. ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СМЫКАНИЯ ГРАНУЛ

Итак, предполагаем, что структура состоит из хорошо проводящих замкнутых областей (гранул), каким-то образом распределенных в плохо проводящей среде (матрице). Отношение проводимостей материала гранул и материала матрицы – несколько порядков.

При концентрации меньше 35...45% гранулы разобщены, так что общая проводимость малая – приближается к проводимости материала матрицы. Начиная с концентрации 35...45% гранулы смыкаются, образуются проводящие мостики, общая проводимость резко увеличивается. При концентрации значительно выше 45...55% все гранулы уже сомкнуты, проводимость структуры в целом приближается к проводимости материала гранулы и дальше не увеличивается. То есть эффект полностью аналогичен эффекту перколяции в гранулированных пленках. В качестве простейшей модели можно предположить работу геометрического фактора, т.е. формы гранул. Возможны два простейших варианта: гранулы сферические и гранулы кубические.

### 3.1. Гранулы сферические

В наиболее простом случае можно предположить, что гранулы имеют сферическую форму и распределены в матрице по узлам кубической решетки. При этом объем одной гранулы радиуса  $R$  равен

$$V_s = 4/3 \pi R^3, \quad (4)$$

а объем описанного вокруг нее куба –

$$V_{cs} = 8R^3. \quad (5)$$

Концентрация, при которой гранулы смыкаются, образуя мостики, равна:

$$C_s = V_s/V_{cs} = 0.523, \quad (6)$$

т.е.  $C_s = 52\%$ .

### 3.2. Гранулы кубические

Примем теперь, что гранулы имеют форму куба с ребром  $a$ , т.е. занимают объем

$$V_a = a^3. \quad (7)$$

Будем предполагать, что проводимость образца в целом определяется проводимостью прямолинейных цепочек гранул, проходящих от одной поверхности образца до другой. При этом будем полагать, что ориентация гранул в следующих друг за другом звеньях цепочки периодически повторяется через одну гранулу, так что достаточно рассмотреть формирование проводимости только одного звена цепочки, состоящего из пары следующих друг за другом двух гранул. Будем считать также, что у первой пары гранул ориентация такова, что плоскость ее куба перпендикулярна оси цепочки, а у второй пары ориентация может меняться. При этих условиях кубические гранулы могут смыкаться в трех следующих вариантах.

1. На плоскость грани одной гранулы приходится плоскость другой гранулы. При этом гранулы смыкаются вплотную, что может произойти только при концентрации  $C_c = 100\%$ .

2. На плоскость грани одной гранулы приходится ребро куба другой гранулы, т.е. гранулы сомкнуты по диагонали грани куба. При этом куб, описанный вокруг второй грани, имеет объем, определяемый длиной диагонали грани куба исходной гранулы, т.е.

$$V_{cg} = (\sqrt{2})^3 = 2.828a^3. \quad (8)$$

Концентрация при смыкании определяется отношением объема исходной гранулы к объему описанного куба:

$$C_{cg} = \frac{V_a}{V_{cg}} = \frac{a^3}{2.828a^3} = 0.354, \quad (9)$$

т.е.  $C_{cg} = 35\%$ .

3. На плоскость грани одной гранулы приходится вершина куба другой гранулы, т.е. гранулы сомкнуты по пространственной диагонали куба. При этом куб, описанный вокруг второй гранулы, имеет объем, определяемый длиной пространственной диагонали куба исходной гранулы, т.е.

$$V_{cp} = (\sqrt{3})^3 = 5.196a^3. \quad (10)$$

Концентрация при смыкании определяется отношением объема исходной гранулы к объему описанного куба:

$$C_{cp} = \frac{V_a}{V_{cp}} = \frac{a^3}{5.196a^3} = 0.192, \quad (11)$$

т.е.  $C_{cp} = 19\%$ .

### 3.3. Вывод по модели

Таким образом, модель сферических гранул обеспечивает скачок проводимости при концентрации 52%, модель кубических гранул при смыкании по грани куба – 100%, модель кубических гранул при смыкании по диагонали грани куба – 35%, модель кубических гранул при смыкании по пространственной диагонали куба – 19%. Из этих четырех вариантов наилучшим образом с экспериментальным значением 40% согласуется модель кубических гранул, смыкающихся по диагонали грани куба, которая обеспечивает 35%.

В общем же случае, учитывая близкий к хаотическому характер геометрии структуры шунгита, можно полагать, что в формировании его проводимости в той или иной степени принимают участие все четыре модели, однако модель смыкания по диагонали грани куба является преобладающей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электросилового спектроскопии исследованы пространственные и электрические параметры природного углеродсодержащего материала шунгита. Измерены вольт-амперные характеристики для ряда образцов шунгита с различным содержанием углерода. Показано, что полученные характеристики имеют линейный характер, причем их наклон с повышением концентрации углерода возрастает. По измеренным характеристикам определено сопротивление контакта между зондом микроскопа и поверхностью образца. Путем сопоставления с данными измерения проводимости контактным методом показано, что значения величины обратного сопротивления контакта прямо пропорционально удельной проводимости образца в целом с калибровочным коэффициентом около трех порядков. Показано, что общий ход зависимости проводимости от концентрации успешно коррелирует с подобными зависи-

мостями, полученными по отражению сигнала СВЧ от образца.

На зависимости проводимости от содержания углерода обнаружен резкий подъем вблизи концентрации 40%, который интерпретирован на основе перколяции углеродных образований в структуре шунгита.

По аналогии с композиционной структурой, представляющей собой хорошо проводящие гранулы, заключенные в плохо проводящую матрицу, предложена модель структуры шунгита в виде углеродных гранул в кварцевой матрице. При рассмотрении различных геометрических моделей смыкания сферических и кубических гранул найдено, что наиболее близкому к эксперименту значению концентрации углерода около 40% соответствует модель смыкания кубических гранул по диагонали грани куба.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-55-53019 ГФЕН\_а) а также Российского научного фонда (проект № 21-72-20048, № 21-47-00019) и Правительства Республики Коми (грант 20-42-110004, p\_а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцев Л.В., Николайчук Г.А., Петров В.В., Яковлев С.В. // Нанотехника. 2008. № 10. С. 37.
2. Казанцева Н.Е., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А. // РЭ. 2003. Т. 48. № 2. С. 196.
3. Антонов А.С., Панина Л.В., Сарычев А.К. // ЖТФ. 1989. Т. 59. № 6. С. 88.
4. Лыньков Л.М., Махмуд М.Ш., Криштопова Е.А. // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. 2012. № 4. С. 103.
5. Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 2930.
6. Tarascon J.M., Armand M. // Nature. 2001. V. 414. P. 359.
7. Chou N.H., Pierce N., Lei Yu. et al. // Carbon. 2018. V. 130. P. 105.
8. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2002.
9. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия, 1984.
10. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 7. С. 74.
11. Голубев Е.А., Уляшев В.В., Велигжанин А.А. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 74.
12. Голованов О.А., Макеева Г.С., Ринкевич А.Б. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 2. С. 119.
13. Макеева Г.С., Голованов О.А. Математическое моделирование электронноуправляемых устройств терагерцового диапазона на основе графена и углеродных нанотрубок. Пенза: Изд-во ПГУ, 2018.
14. Ковалевский В.В. Структура углеродного вещества и генезис шунгитовых пород. Дис. ... докт. геол.-мин. наук. Петрозаводск: Инст. геологии Карельского отд. РАН, 2007. 286 с.
15. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. Практическая растровая электронная микроскопия. М.: Наука, 1978.
16. Электронная микроскопия в минералогии / Под ред. Г.-Р. Венка. М.: Мир, 1979.
17. Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В., Голубев Е.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 3. С. 24.
18. Антонец И.В., Котов Л.Н., Некипелов С.В. и др. // РЭ. 2004. Т. 49. № 10. С. 1243.
19. Антонец И.В., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2006. Т. 51. № 12. С. 1481.
20. Голубев Е.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 5. С. 995.
21. Shumilova T.G., Golubev Ye.A., Mayer J. et al. // Carbon. 2017. V. 114. P. 724.
22. Родионов В.В. Механизмы взаимодействия СВЧ-излучения с наноструктурированными углеродсодержащими материалами. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск: Курский гос. ун-т, 2014. 140 с.
23. Власов В.С., Котов Л.Н., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // РЭ. 2014. Т. 59. № 9. С. 882.
24. Антонец И.В., Котов Л.Н., Калинин Ю.Е. и др. // ПЖТФ. 2014. Т. 40. № 14. С. 1.
25. Антонец И.В., Котов Л.Н., Кирпичева О.А. и др. // РЭ. 2015. Т. 60. № 8. С. 839.
26. Антонец И.В., Власов В.С., Котов Л.Н. и др. // Журн. радиоэлектроники. 2016. № 5. <http://jre.cplire.ru/jre/may16/10/text.pdf>.
27. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
28. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Журн. радиоэлектроники. 2017. № 5. <http://jre.cplire.ru/jre/may17/11/text.pdf>.
29. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. // Журн. радиоэлектроники. 2017. № 9. <http://jre.cplire.ru/jre/sep17/8/text.pdf>.