

©1995

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АМОРФНОГО ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

*Л.С.Парфеньева, И.А.Смирнов, Н.Н.Рожкова, А.З.Зайденберг,  
А.Ежовский,\* Я.Муха,\* Х.Мисёрек\**

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
\* Институт низких температур и структурных исследований ПАН, Вроцлав,  
Польша  
(Поступила в Редакцию 1 ноября 1994 г.)

Измерены теплопроводность  $\kappa$  (в интервале температур 4.2–300 К) и электропроводность  $\sigma$  (в интервале 80–400 К) высокоуглеродистых образцов шунгита (с содержанием углерода 98 и 30%). Исследованы  $\kappa(T)$  и  $\sigma(T)$  образцы с 98% углерода после отжига при 473 К. Обсуждаются причины, приводящие к различным температурным зависимостям  $\kappa$ . Делается заключение о природе процессов, вызывающих аномалии в температурных зависимостях  $\kappa$  и  $\sigma$ .

Шунгиты представляют собой природные углесодержащие образования [1–3]. Формирование их происходило в протерозойскую эру (т.е. более двух миллиардов лет тому назад). Содержание углерода в разных шунгитах карельских месторождений составляет от 2 до 98%. В высокоуглеродистых шунгитах углерод присутствует в виде глобул размером 100–200 Å, пачек, стекловидных образований, стекловолокна и образует в нем электропроводящую матрицу. В высокоуглеродистых шунгитах возможно также присутствие мелкодисперсного кристаллического графита. В структуре углеродов шунгитов существует лишь ближний порядок в расположении углеродных атомов [3]. Таким образом, шунгиты образуют особую форму аморфного углерода в ряду известных представителей некристаллического углерода: сажи, стеклоуглерода, графитовых волокон, пленок, пироуглерода, мягкого углерода (soft carbon) и др. [4].

В наших предыдущих работах [5,6] в высокоуглеродистом шунгите с содержанием углерода 98% (Sh-98) были обнаружены аномалии в температурных зависимостях электропроводности  $\sigma$  (в районе 190 К), термоэдс (в районе 190 и 260–280 К), теплопроводности  $\kappa$  (в районе 280 К) и теплоемкости (в районе ~160 и 270–280 К). Вблизи этих же температур имеются аномалии в поведении ряда физических параметров в фуллеренах ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) (см., например, [7,8]). Обнаруженные в Sh-98 аномалии мы пытались связать с общими (или близкими) процессами, происходящими в углеродных матрицах: «шариках» фуллерена  $C_{60}$  (или  $C_{70}$ ) и глобулах шунгита.

В настоящей работе мы продолжили исследование теплопроводности и электропроводности шунгитов.

Цели работы были следующие.

1) В интервале температур 80–300 К определить температурные зависимости теплопроводностей кристаллических решеток ( $\kappa_l$ ) высокоуглеродистых шунгитов: Sh-98 (состав: 98% C + примеси Ni, Cu, V, Co, Cr, Mg, Ti) и Sh-30 (состав: 30% C + 61% SiO<sub>2</sub> + окислы Ti, Al, Fe, Mg, Ni, K, Na).

2) Еще раз проверить наличие аномалий, обнаруженных ранее в высокоуглеродистом шунгите Sh-98, и уточнить их природу. Известно, что в высокоуглеродистых шунгитах в закрытых порах имеется вода и газообразный CO<sub>2</sub> [3], которые можно удалить путем отжига при  $T \geq 473$  К. Как уже отмечалось выше, основные аномалии проявляются в Sh-98 в районе 190 и 280 К, т.е. вблизи температур затвердевания CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. У нас возникло сомнение: не связаны ли обнаруженные в Sh-98 аномалии в  $\sigma(T)$  и  $\kappa(T)$  [5,6] с наличием в нем H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Чтобы проверить это предположение, было решено измерить  $\kappa(T)$  и  $\sigma(T)$  на отожженном при 473 К образце Sh-98.

3) Посмотреть, какова будет температурная зависимость аморфного шунгитового углерода (Sh-98) при низких температурах 4.2–300 К, не будет ли она отличаться от классического поведения, характерного для стандартных аморфных материалов.

Данные для  $\sigma$  и  $\kappa$  образца Sh-98 и для  $\sigma$  образца Sh-30 (для интервала температур 80–400 К) заимствованы из наших предыдущих работ [5,6].

Образец Sh-98 подвергся термической обработке при  $T > 473$  К и получил обозначение Sh-98Т.

Измерения  $\kappa$  Sh-30 и  $\sigma$  Sh-98Т в интервале температур 80–400 К проводились на установке типа «А» работы [9]. Теплопроводность Sh-98Т в области температур 4.2–300 К исследовалась на установке, подобной описанной в [10].

Полученные нами экспериментальные результаты представлены на рис. 1–5.

На рис. 1, а приведена зависимость общей теплопроводности ( $\kappa_{tot}$ ) от температуры для образцов Sh-98, Sh-98Т и Sh-30. В районе 280–300 К (квадрат А на рис. 1) у  $\kappa_{tot}$  Sh-30 наблюдается незначительный разброс экспериментальных точек (рис. 1, вставка b), а у Sh-98, как отмечалось в [6], в этом интервале температур можно уже говорить о наличии заметной аномалии в поведении  $\kappa_{tot}(T)$  (рис. 1, вставка c).

На рис. 2 представлены результаты измерений  $\sigma(T)$  (интервал температур 80–400 К) для Sh-98, Sh-98Т и Sh-30.

Аномалия в районе 190 К для  $\sigma(T)$  Sh-98 появляется лишь при цикле «охлаждение от 300 до 80 К» и не проявляется при обратном цикле [5,6]. На рис. 2 для Sh-98 приведены данные  $\sigma(T)$ , относящиеся к циклу, соответствующему нагреву от низких температур до комнатных. Аномалий на зависимости  $\sigma(T)$  у Sh-30 в [5] обнаружено не было. Данные для  $\sigma(T)$  образца Sh-98Т мы обсудим далее.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Для сравнения на рис. 2 приведены значения  $\sigma(T)$  для аморфного мягкого графита, отожженного при 1273 К [4].

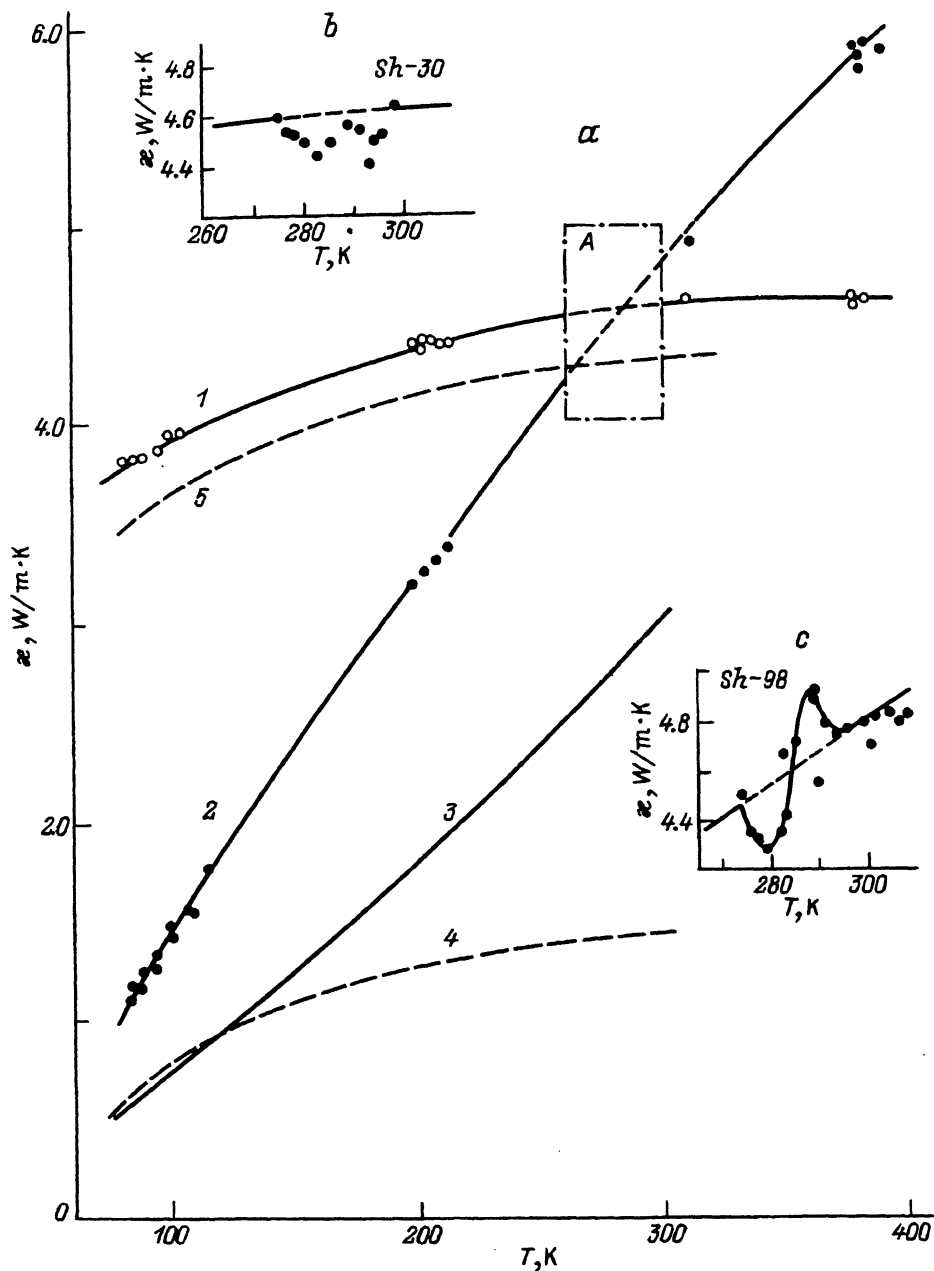


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности шунгитов.  
 1 — Sh-30, 2 — Sh-98, 3 — Sh-98T, 4 — плавленный кварц [9], 5 —  $\kappa_{\text{SiO}_2 + \text{const}}$ .

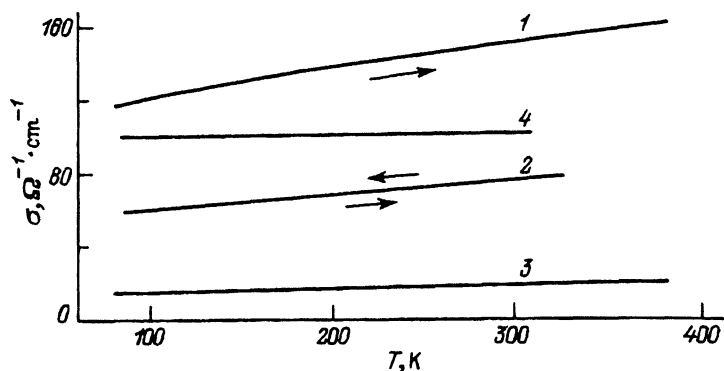


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности шунгитов Sh-98 (1), Sh-98Т (2), Sh-30 (3) и аморфного мягкого графита, отожженного при 1273 К [4] (4).

Экспериментально нами измерялась  $\kappa_{\text{tot}}$

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_l + \kappa_e, \quad (1)$$

$\kappa_e$  — электронная составляющая теплопроводности. Оценка  $\kappa_e$  по закону Видемана-Франца

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (2)$$

( $L$  — число Лоренца) показала, что для всех измеренных образцов шунгита во всем исследованном интервале температур  $\kappa_e \ll \kappa_l$ , так что

$$\kappa_{\text{tot}} \equiv \kappa_l. \quad (3)$$

На основании анализа приведенных на рис. 1, 2 данных для  $\kappa_l(T)$  и  $\sigma(T)$  шунгитов можно сделать два заключения: 1) в интервале температур 80–400 К  $\kappa_l(T)$  Sh-30 повторяет температурную зависимость  $\kappa_l$  плавленого кварца (кривая 5 на рис. 1), что можно было ожидать, исходя из химического состава этого шунгита (наличие в нем 61%  $\text{SiO}_2$ ); 2) никаких аномалий ни в районе 190 К, ни в районе 280–300 К в зависимостях  $\kappa_l(T)$  и  $\sigma(T)$  образца Sh-98 не обнаружено как при прямом, так и при обратном циклах измерений (от 4.2 до 300 К и от 300 до 4.2 К).

Как уже отмечалось выше, в процессе отжига при  $T > 473$  К из закрытых пор образца Sh-98 уходят  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Можно предположить, что отмеченные ранее в [5, 6] аномалии в поведении  $\sigma(T)$  и  $\kappa(T)$  в районах 190 и 280 К были связаны с наличием в закрытых порах  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые затвердевали как раз при этих температурах и оказывали влияние на поведение  $\sigma$  и  $\kappa$ . Однако это предположение требует дальнейшего экспериментального уточнения.

Уменьшение величины  $\kappa_l$  Sh-98Т по сравнению с Sh-98 (рис. 1) можно отнести как за счет выхода из него  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , так и за счет возможного появления при этом процессе некоторого количества микротрещин.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные для  $\kappa_l(T)$  Sh-98Т для интервала температур 4.2–400 К. Как уже отмечалось выше, никаких аномалий как при прямом, так и при обратном ходе на этой зависимости обнаружено не было.

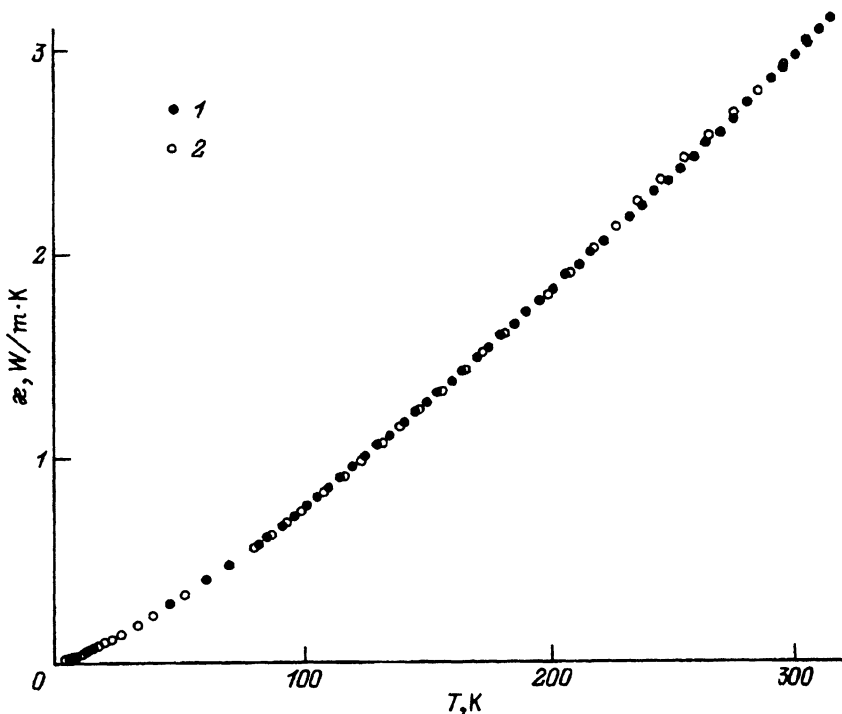


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности шунгита Sh-98Т. 1 — охлаждение от 300 К, 2 — нагрев от 4.2 К.

На рис. 4 приведены полученные нами значения для  $\kappa_1(T)$  Sh-98 (кривая 3) и Sh-98Т (кривая 2), а также литературные данные для аморфного стеклографита (кривая 1) [11] и мелкодисперсных аморфно-подобных модификаций углерода: аэрозоли (точка б) [12], поликристаллического графита (кривая 4 [13], углеродного волокна (кривая 5) [14].

Абсолютная величина и температурная зависимость  $\kappa_1$  Sh-98Т в измеренном температурном интервале 4.2–300 К ( $\kappa_1 \sim T$ ) подобны таковым для стеклографита [11].

Классический аморфный материал имеет сложную «лестничную» температурную зависимость  $\kappa_1$  (см. вставку на рис. 4). Согласно [15]; а) при низких температурах  $\kappa_1 \sim T^2$  (область I) обусловлена тепловыми фононами, резонансным образом рассеивающимися на двухуровневых системах (ДУС); б) первое плато (область II) обязано резонансному рассеянию тепловых фононов на ангармонических осцилляторах, в плотности состояний которых имеются сингулярности ван Хофа; в)  $\kappa_1 \sim T$  (область III), за рост  $\kappa_1$  ответственны «дотепловые» фононы, резонансно рассеивающиеся на ДУС; г) второе плато (область IV) обусловлено «геометрическим» эффектом, когда длина свободного пробега фононов ограничивается структурными неоднородностями аморфного материала; е) область высоких температур (область V), в которой можно ожидать появления дополнитель-

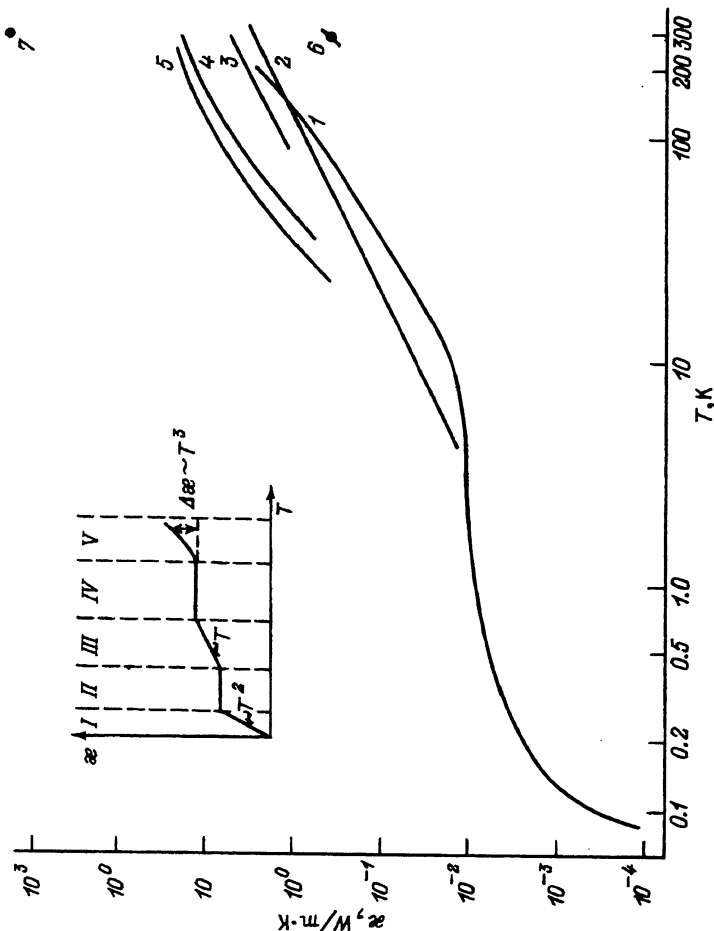


Рис. 4. Теплопроводность различных модификаций углерода.  
 1 — стеклографит (пиролит при 1000°С, плотность  $d = 1.34 \text{ g/cm}^3$ , пористость 36%) [11], 2 — Sh-98T, 3 — Sh-98, 4 — поликристалл (размер кристаллитов  $< 500 \text{ \AA}$ ,  $d = 1.65 \text{ g/cm}^3$ ) [13], 5 — графитовое волокно (поток тепла вдоль оси волокна, пиролит при 1000°С) [14], 6 — аэрозоль (размер кристаллитов 25–30 Å,  $d = 0.625 \text{ g/cm}^3$ ) [12], 7 — типичная величина  $\kappa$  монокристаллического графита (тепловой поток // с).  
 На вставке — схематическое изображение температурной зависимости  $\kappa$  аморфных материалов.

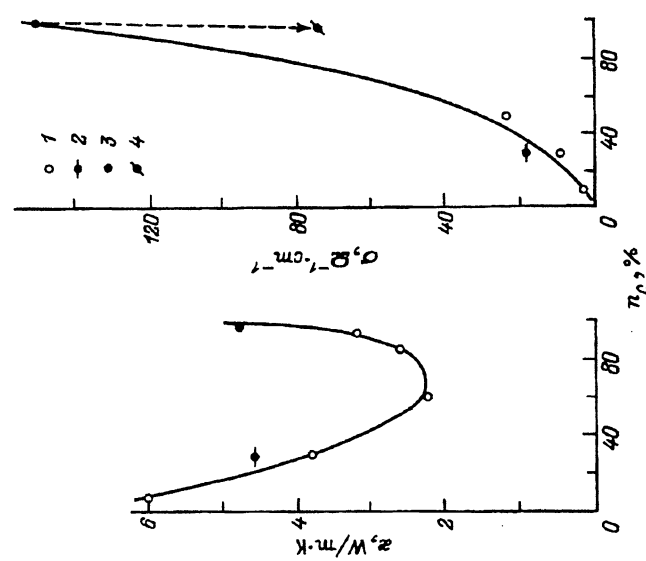


Рис. 5. Зависимость теплопроводности и электропроводности шунгитов различных месторождений от содержания в них углерода;  $T = 300 \text{ K}$ .  
 1 — данные [3], 2 — Sh-30, 3 — Sh-98, 4 — Sh-98T.

ной составляющей теплопроводности за счет переноса тепла фотонами. При этом «дополнительная теплопроводность»  $\Delta\kappa$  должна возрастать  $\sim T^3$ .

$\kappa_1(T)$  Sh-98T (интервал 4.2–300 К) попадает в область II. Поэтому, к сожалению, мы не можем дать ответа на поставленный в начале статьи вопрос о том, подчиняется ли  $\kappa_1(T)$  аморфного шунгитового углерода всему классическому набору температурных зависимостей, характерному для стандартных аморфных материалов. Для этого необходимо провести измерения  $\kappa_1$  для области температур ниже 4.2 К. На основании наших экспериментальных данных можно лишь сделать вывод о том, что аморфный шунгитовый углерод имеет характерную температурную зависимость для одной из температурных областей классического аморфного материала.

В заключение приведем рис. 5, на котором при  $T = 300$  К для различных классов шунгитов представлены зависимости  $\kappa_1$  и  $\sigma$  от наличия в них углерода ( $n_C$ ). Видно, что наши данные для образцов Sh-30 и Sh-98 удовлетворительно ложатся на кривые  $\kappa(n_C)$  и  $\sigma(n_C)$ , заимствованные из [3].

### Список литературы

- [1] Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск (1975). С. 240.
- [2] Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск (1981). С. 585.
- [3] Шунгиты — новое углеродное сырье. Петрозаводск (1984). С. 82.
- [4] Carmona F., Delhaes P., Keryer C., Manceau J.P. Solid State Commun. **14**, 1183 (1974).
- [5] Парфеньева Л.С., Смирнов И.А., Зайденберг А.З., Рожкова Н.Н., Стефанович Г.Б. ФТТ **36**, 1, 234 (1994).
- [6] Парфеньева Л.С., Волконская Т.И., Тихонов В.В., Куликова И.Н., Смирнов И.А., Рожкова Н.Н., Зайденберг А.З. ФТТ **36**, 4, 1150 (1994).
- [7] Moret R., Albony P.A., Agafonov V., Geolin R., Andre D., Dvorkin A., Szwarc H., Fabre C., Rassat A., Zahab A., Bernier P. J. Phys. (France) **2**, 9, 511 (1992).
- [8] Yutaka Mniwa, Atsushi Ohi, Kenji Mizoguchi, Kiyashi Kume, Koichi Kikuchi, Kazuya Saito, Isao Ikemoto, Shiuzo Suzuki, Yohji Achiba J. Phys. Soc. Jap. **62**, 1131 (1993).
- [9] Девяткова Е.Д., Петров А.В., Смирнов И.А., Мойжес Б.Я. ФТТ **2**, 738 (1960).
- [10] Jeżowski A., Mucha J., Pompe G. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 739 (1987).
- [11] Katrberg J.A., Anderson A.C. J. Low Temp. Phys. **30**, 739 (1978).
- [12] Xianping Lu, Nilsson O., Fricke J., Pekala R.W. J. Appl. Phys. **73**, 2, 581 (1993).
- [13] Tyler W.W., Wilson A.C. Jr. Phys. Rev. **89**, 870 (1953).
- [14] Heremans J., Beetr C.P. Jr. Phys. Rev. **B32**, 1981 (1985).
- [15] Карпов В.Г., Паршин Д.А. Письма в ЖЭТФ **38**, 536 (1983); ЖЭТФ **88**, 2212 (1985).