

©1993

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШУНГИТОВ

В.В.Леманов, Е.В.Балашова, А.Б.Шерман, А.З.Зайденберг, Н.Н.Рожкова

Изучены температурные и частотные зависимости скорости и затухания ультразвуковых волн в природных минералах шунгитах, представляющих собой антрацитоподобные углеродосодержащие битумы. В области температур 200 К обнаружен релаксационный пик затухания ультразвука, связанный, по-видимому, с релаксационным движением дефектов. Определены энергия активации и частота попыток перескока дефектов. Обсуждается возможность фазового перехода в стеклоподобное состояние при 70 К. В силу близости параметров линий поглощения ультразвука в шунгитах и в монокристаллах фуллеренов высказывается предположение о возможности существования в исследуемых объектах примеси C_{60} (до 10%). Определены значения модуля Юнга и модуля сдвига в шунгите.

Шунгиты представляют собой докембрийские углеродосодержащие горные породы [1], залежи которых в Карелии оцениваются в сотни миллионов тонн. Содержание углерода в разных шунгитах составляет от 2 до 98%. Интерес к шунгитам Карелии связан не только с их происхождением, но и с возможностями их различных технических применений. Недавно появилось сообщение [2] о том, что в шунгитах содержатся природные фуллерены C_{60} и C_{70} . Это сообщение еще более усилило интерес к шунгитам.

В настоящей работе проведены исследования акустических свойств шунгитов с целью выяснения возможности обнаружения в них фуллеренов с помощью ультразвуковых методов.

Проводились измерения скорости и затухания ультразвуковых волн с частотами 13 и 40 МГц в интервале температур от 100 до 300 К. Образцы представляли собой либо тонкие пластинки с размерами $5 \times 5 \times 0.5$ мм, либо параллелепипеды с размерами $5 \times 5 \times 10$ мм. Ультразвуковые волны возбуждались с помощью пьезопреобразователей из ниобата лития. Использовались импульсная методика при длительности импульса около 1 мкс. Измерения затухания проводились по экспоненциальному спаду амплитуд эхо-импульсов или при большом затухании по амплитуде первого импульса. Скорость измерялась методом фазовой интерференции. Измерения производились при изменении температуры со скоростью 0.5 К/мин. Образцы при измерениях находились в вакуумированном объеме. Оказалось, что в образцах с малым содержанием углерода ультразвуковое затухание столь велико, что измерения возможны только в тонких пластинках, при этом из-за необходимости работы с буферным звукопроводом и измерений только по первому эхо-импульсу точность измерений значительно падает. В образцах же с содержанием углерода 98% (шунгиты I разновидности) затухание оказалось достаточно малым, что позволило проводиться измерения в длинных (1 см) образцах с разреше-

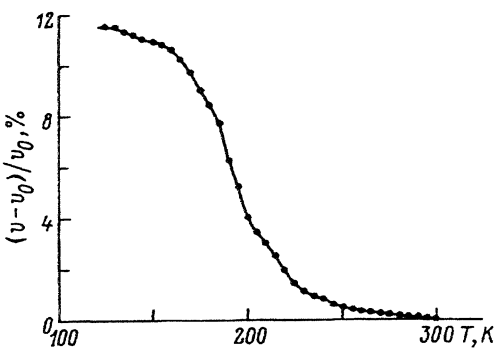


Рис. 1. Температурная зависимость скорости продольных ультразвуковых волн в шунгите с содержанием углерода 98%. Частота 13 МГц.

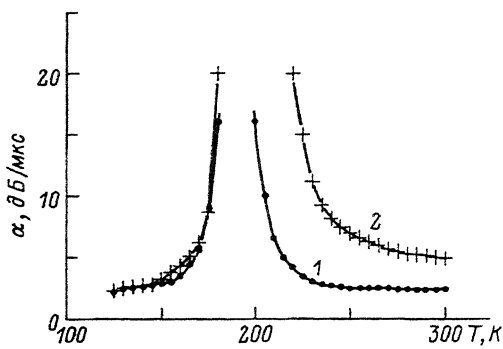


Рис. 2. Температурная зависимость затухания продольных ультразвуковых волн в том же образце, что и на рис. 1.

Частота (МГц): 1 — 13, 2 — 40.

нием эхо-импульсов в серии и с хорошей точностью измерений. В связи с этим ниже мы приводим результаты только для образцов с содержанием углерода 98%. При этом можно отметить, что в образцах с содержанием углерода 30% получаются, по-видимому, качественно подобные результаты, однако из-за больших ошибок измерений количественный анализ этих результатов затруднен.

На рис. 1, 2 показаны температурные зависимости затухания и скорости ультразвуковых волн в образце с содержанием углерода 98%. Видно, что в области температур около 200 К наблюдаются четкие пики затухания, которые сопровождаются аномальным возрастанием скорости упругих волн. И для затухания, и для скорости температурный гистерезис практически отсутствует. Хотя затухание в максимуме столь велико, что его не удастся измерить, из рис. 1 четко видно, что пик затухания смещается в область более высоких температур при повышении частоты, что со стороны низких температур затухание не зависит от частоты, а при высоких температурах затухание примерно пропорционально квадрату частоты (при вычитании фонового затухания). Отсюда можно с уверенностью заключить, что обнаруженные аномалии акустических свойств шунгита связаны не с фазовым переходом, а с дефектами через релаксационный механизм поглощения. При этом затухание и скорость описываются обычными выражениями

$$\alpha = \frac{\delta v}{v} \frac{\Omega^2 \tau}{1 + \Omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\delta v}{v} \frac{1}{1 + \Omega^2 \tau^2}. \quad (2)$$

Здесь

$$\delta v = v_\infty - v_0, \quad \Delta v = v_\infty - v,$$

Ω — круговая частота ультразвуковых волн, τ — время релаксации, v_∞ — скорость при $\Omega\tau \gg 1$, v_0 — скорость при $\Omega\tau \ll 1$. Время релаксации определяется формулой

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \quad (3)$$

где U — энергия активации для движения дефектов.

Рассматриваемый механизм затухания обычно связывают с тем, что имеются некоторые возможные эквивалентные конфигурации дефектов (например, ориентации молекулы C_{60} в кристалле фуллерена, положения вакансий вблизи примеси в ионном кристалле и т.п.), разделенные энергетическим барьером U . Если деформация в упругой волне нарушает эквивалентность различных положений (ориентаций) дефекта, то дефекты релаксируют к новому равновесию с временем релаксации τ , что и является причиной дополнительного затухания ультразвуковых волн.

Из приведенных выше формул следует, что максимум затухания наблюдается при таких температурах T_m , когда $\Omega = \tau^{-1}$, откуда получаем рабочую формулу для определения времени релаксации и энергии активации

$$0.505 \cdot 10^4 \frac{U}{T_m} = \lg(\Omega_0/\Omega), \quad (4)$$

где энергия U выражена в электронвольтах, а частота попыток равна $\Omega_0 = \tau_0^{-1}$.

Используя (4) и экспериментальные данные ($T_m = 190$ К для 13 МГц и $T_m = 202$ К для 40 МГц), получаем $U = 0.3$ эВ, $\tau_0 = 1.3 \cdot 10^{-16}$ с.

Согласно (1), (2), скорость и затухание должны быть связаны следующим соотношением:

$$\alpha_{max} / \left(\frac{\delta v}{v} \right) = \frac{\Omega}{2}.$$

Проверка показывает, что это соотношение действительно выполняется в эксперименте. Наконец, еще одним критерием релаксационного механизма затухания является ширина линии, которая, согласно (1)–(3), равна

$$\Delta T_{1/2} = 2.17 \cdot 10^{-4} T_1 T_2 / U,$$

где $\Delta T_{1/2}$ — ширина линии на уровне $\alpha_{max}/2$; T_1 и T_2 — температуры, при которых $\alpha = \alpha_{max}/2$.

Оценки показывают, что расчетная ширина линии разумно согласуется с экспериментом.

Таким образом, вся совокупность экспериментальных результатов подтверждает релаксационный механизм обнаруженных аномалий, связанный с движением дефектов с определенной энергией активации.

Рассмотрим теперь энергию активации и время релаксации (или частоту попыток) дефектов, определенные из эксперимента. Значение энергии активации $U = 0.3$ эВ является вполне типичным для дефектов в кристаллах. Что же касается частоты попыток Ω_0 , то она оказывается слишком высокой $\Omega_0 = 8 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и не соответствует никаким частотам колебаний в решетке. Одна из возможностей исправить эту ситуацию — это использовать вместо формулы (3) формулу Фогеля-Фульчера

$$\tau = \tau_0 \exp(U/k(T - T_F)), \quad (5)$$

согласно которой замораживание дефектов ($\tau \rightarrow \infty$) происходит не при $T = 0$, а при $T = T_F$.

Использование (5) при обработке экспериментальных данных приводит к уменьшению значений U и Ω_0 и к тем большему уменьшению, чем

выше температура T_F . Вместе с тем повышении температуры T_F приводит к увеличению расчетной ширины линии. Подбирая температуру T_F таким образом, чтобы расчетная ширина линии оставалась сопоставимой с экспериментальной, получаем: $T_F = 70$ К, $U = 0.12$ эВ и $\Omega_0 = 10^{13} \text{с}^{-1}$. Если такая трактовка результатов верна, то мы можем говорить о том, что в шунгитах существует некий переход в стеклоподобное состояние при ~ 70 К.

И наконец, мы приступаем к обсуждению вопроса, поставленного в начале статьи, — о возможном вкладе фуллеренов в акустические свойства шунгитов.

В работах [3,4] приведены результаты исследования монокристаллов фуллеренов C_{60} ультразвуковыми методами при низких частотах. Наряду с другими небольшими аномалиями в этих монокристаллах обнаружены сильные пики затухания при температурах около 150 К. Пики затухания имеют релаксационную природу и характеризуются следующими параметрами: $U = 0.24 \div 0.29$ эВ, $\Omega_0 = 1.5 \cdot 10^{13} \div 2.5 \cdot 10^{14} \text{с}^{-1}$. Если использовать эти параметры, полученные на частотах 10 и 20 кГц, то легко показать, что на частоте 13 МГц соответствующий пик затухания должен наблюдаться при $T_m = 225 \div 230$ К. Учитывая ошибки экспериментов и широкий интервал частот в 3 декады от 10 кГц до 13 МГц, можно сказать что это значение T_m разумно согласуется с нашим экспериментальным значением $T_m = 190$ К в шунгите.

Используя далее максимальное значение обратной добротности Q^{-1} из работы [3] на частоте 21.4 кГц, мы можем оценить, какое затухание α_{\max} должно было бы наблюдаться в кристалле C_{60} на частоте 13 МГц

$$\alpha_{\max} = \frac{\Omega}{2} \left(\frac{1}{Q} \right)_{\max}$$

Отсюда для 13 МГц получаем $\alpha_{\max} = 15 \text{дБ/мкс}$.

Наше экспериментальное значение затухания близко к этой оценке и составляет, как видно из рис. 1, $\alpha_{\max} \gtrsim 15 \text{дБ/мкс}$. Отметим также, что наши данные по скорости (рис. 2) также разумно совпадают с данными [3].

Такое удивительное совпадение положений линий ультразвукового поглощения и их интенсивностей, а также данных по скорости в монокристалле C_{60} и в шунгите позволяет заключить, что либо ультразвуковые аномалии в шунгитах I разновидности связаны с фуллеренами и тогда их содержание в шунгитах должно быть очень большим, либо и в шунгитах, и в кристаллах фуллеренов присутствуют какие-то общие дефекты, обусловленные углеродом, но не связанные прямо с C_{60} .

В заключение приводим измеренные нами значения модуля Юнга и модуля сдвига шунгита при комнатной температуре. Исходя из значений скорости $v_L = 4.1 \cdot 10^5$, $v_S = 2.4 \cdot 10^5$ см/с и плотности $\rho = 1.90 \text{г/см}^3$, получаем $E = \rho v_L^2 = 3.2 \cdot 10^{11}$, $G = \rho v_S^2 = 1.1 \cdot 10^{11} \text{дин/см}^2$.

Работа выполнялась в рамках программы Фонда интеллектуального сотрудничества «Фуллерены и атомные кластеры», поддержанной Министерством науки и технической политики России.

Список литературы

- [1] Шунгиты — новое углеродистое сырье. Сборник статей. Петрозаводск, 1984.
- [2] Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. // Science. 1992. V. 252. P. 215.
- [3] Shi X.D., Kortan A.R., Williams J.M., Kini A.M., Savall B.M., Chaikin P.M. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 827.
- [4] Hoen S., Chopra N.G., Xiang X.D., Mostovoy R., Jianguo Hou, Vareka W.A., Zettl A. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 12737.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург
Институт геологии
Карельского научного центра РАН
Петрозаводск

Поступило в Редакцию
7 июля 1993 г.