

УДК 536.2:546.65

©1994

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОЭДС ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

*Л.С.Парфенева, Т.И.Волконская, В.В.Тихонов, И.Н.Куликова,
И.А.Смирнов, Н.Н.Рожкова, А.З.Зайденберг*

Измерены теплоемкость C (в интервале температур 70–300 К), теплопроводность κ (при 77–400 К) и термоэдс S (при 77–300 К) у шунгита с содержанием углерода 98%. На температурных зависимостях C , κ и S обнаружены аномалии в интервале температур 150–180 и 260–280 К. В районе этих температур, согласно литературным данным, имеются аномалии в ряде физических параметров фуллеренов C_{60} и C_{70} . Эти аномалии связываются с общими (или близкими) процессами, происходящими в углеродных матрицах фуллерена и шунгита.

Ранее в высокоуглеродистом шунгите — природном углесодержащем образовании [^{1–3}] с содержанием углерода 98% (Ш-98), в котором углерод присутствует в виде глобул размером $\sim 100\text{Å}$, — в районе 200 К были обнаружены аномалии в температурных зависимостях электропроводности σ [^{4,5}] и коэффициента затухания ультразвуковых волн α [^{6,7}] (рис. 1, *b, e*). Эти аномалии в [^{4,5}] связывались с общими (или близкими) процессами, происходящими в углеродных матрицах: «шариках» фуллерена C_{60} (или C_{70}) и глобулах шунгита.

Было интересно посмотреть, проявятся ли подобные аномалии в температурных зависимостях других физических параметров шунгита Ш-98, а именно в температурных зависимостях его теплоемкости C , теплопроводности κ и термоэдс S .

Исследование C проводилось при 70–300 К, κ — при 77–400 К и S — при 77–300 К. Для измерения $\kappa(T)$ и $S(T)$ использовались методика и установка, описанные в работе [⁸] (установка типа А); $C(T)$ измерялась в классическом вакуумном адиабатическом калориметре [⁹].

Экспериментальные результаты представлены на рис. 1–3 (на рис. 2, 3 в большем масштабе, чем на рис. 1, *a, d*, приведены данные для $\kappa(T)$ и $C(T)$).

Как видно из рис. 1–3 и табл. 1, в $C(T)$, $\kappa(T)$ и $S(T)$ (так же как и для $\sigma(T)$ [^{4,5}] и $\alpha(T)$ [^{6,7}]) образца¹ Ш-98 наблюдаются аномалии (лежащие вне пределов погрешностей эксперимента) при $T_{\text{ш}}^{(1)} = 150 \div 180$ К и $T_{\text{ш}}^{(2)} = 260 \div 280$ К. В районе этих же температур обнаружены аномалии в ряде физических параметров у фуллеренов C_{60} и C_{70} (табл. 2).

¹ В настоящей работе измерялись те же самые образцы, что и в работах [^{4–7}].

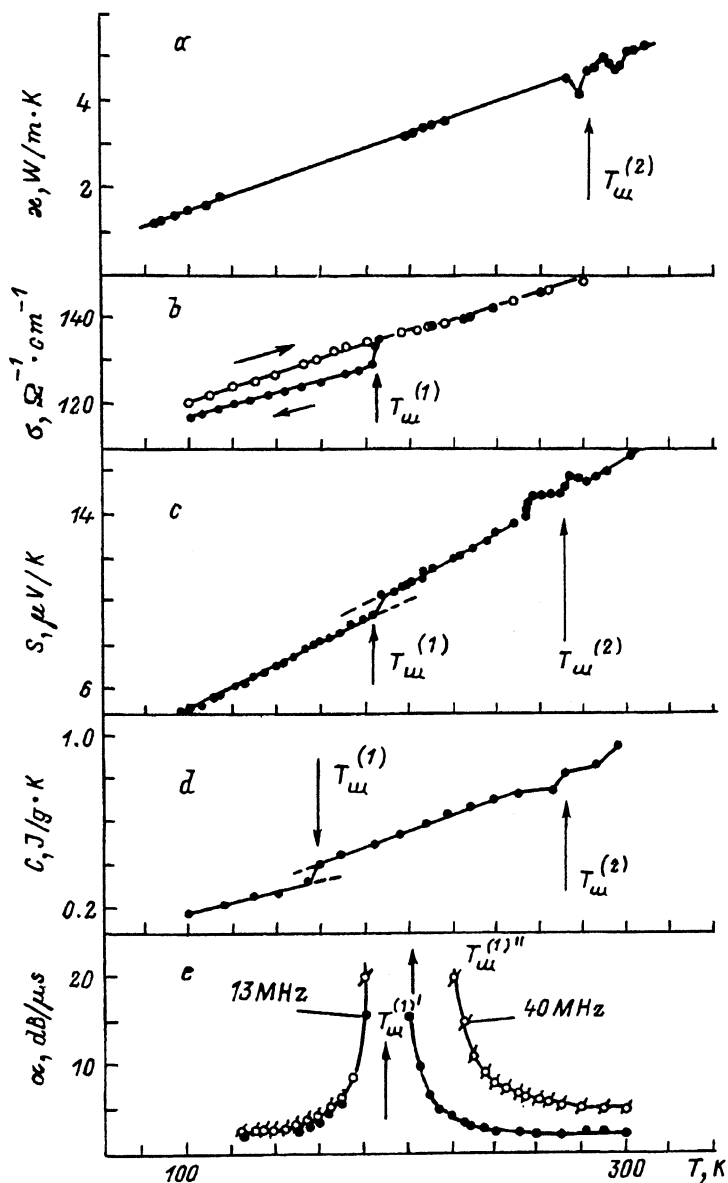


Рис. 1. Температурная зависимость κ (a), σ (b) [5], S (c), C (d) и α (e) [7] шунгита Ш-98.

Объяснение обозначений $T_{ш}^{(1)}$, $T_{ш}^{(2)}$ см. в табл. 1.

К сожалению, иного объяснения причин близости значений для температур аномалий физических параметров $T_{ш}^{(1)}$, $T_{ш}^{(2)}$ для шунгита Ш-98 и $T_{ф}^{(2)}$, $T_{ф}^{(3)}$ для фуллеренов C_{60} и C_{70} [10–13] (табл. 1,2) по сравнению с высказанным в работе [4] и повторенным в начале настоящей статьи пока мы предложить не можем. Для выяснения правоты высказан-

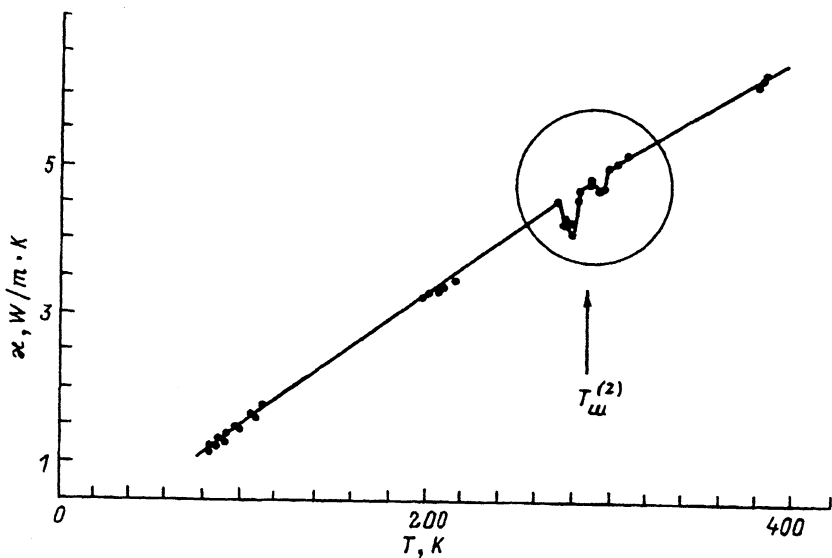


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности шунгита Ш-98. Измерения велись от низких температур к высоким.

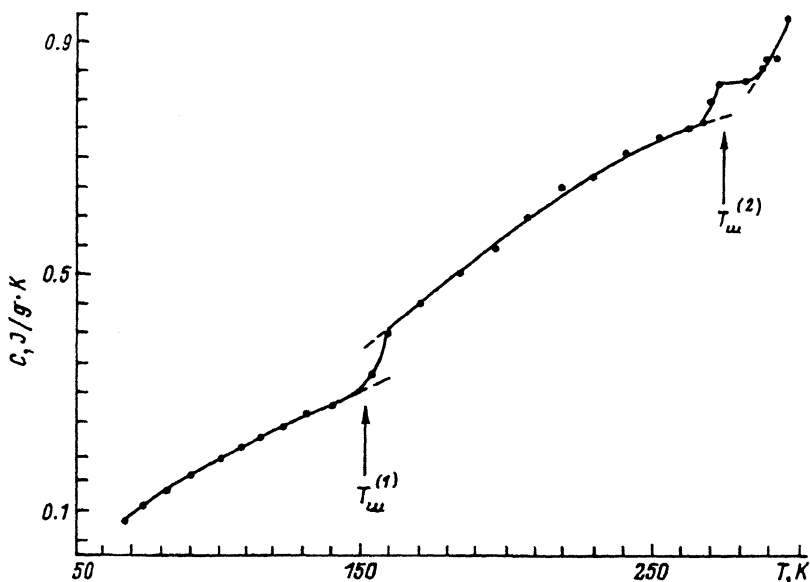


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости шунгита Ш-98. Измерения велись от низких температур к высоким.

ного нами предположения будут проведены дальнейшие исследования шунгитов с различным содержанием углерода и различной структурой расположения в нем углерода (в виде «глобул», «пакетов» и т.д. [2]).

Авторы благодарят В.В. Леманова за полезное обсуждение полученных результатов.

Температуры, при которых наблюдаются аномалии в зависимостях $\sigma(T)$, $S(T)$, $C(T)$, $\kappa(T)$, $\alpha(T)$ в шунгите Ш-98

| Параметр | $T_{ш}^{(1)}$, К | $T_{ш}^{(2)}$, К | Литературная ссылка |
|-------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| $\sigma(T)$ | 180 | - | [4,5] |
| $S(T)$ | 180 | 260-280 | } Наст. раб. |
| $C(T)$ | 150-160 | 270-280 | |
| $\kappa(T)$ | - | 280 | |
| $\alpha(T)$ | 190-200 | - | [6,7] |

Таблица 2

Температуры, при которых наблюдаются аномалии в поведении ряда физических параметров в фуллеренах

| Соединение | $T_{\phi}^{(1)}$, К | $T_{\phi}^{(2)}$, К | $T_{\phi}^{(3)}$, К |
|------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| C_{60} | 80 ^[10] | 155 ^[10] | 250-254 ^[11-13] |
| C_{70} | 100 ^[13] | 175 ^[13] | 280 ^[13] |

Примечание. $T_{\phi}^{(1)}$ — температура «замерзания» вращения углеродных молекул; $T_{\phi}^{(2)}$ — температура, соответствующая изменению характера вращения углеродных молекул; $T_{\phi}^{(3)}$ — температура, отвечающая структурному фазовому переходу (например, для C_{60} — это переход от гранцентрированной кубической решетки к простой кубической решетке).

Работа проводилась в рамках программы Фонда интеллектуального сотрудничества «Фуллерены и атомные кластеры», поддерживаемой Министерством науки и технической политики Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск: Карелия, 1975. С. 240.
- [2] Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск, Карельский филиал АН СССР, Институт геологии, 1981. С. 585.
- [3] Шунгиты — новое углеродистое сырье. Петрозаводск, Карельский филиал АН СССР, Институт геологии, 1984. С. 182.
- [4] Парфеньева Л.С., Смирнов И.А., Зайденберг А.З., Рожкова Н.Н., Стефанович Г.Б. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 1. С. 234-236.
- [5] Parfeneva L.S., Volkonskaya T.I., Tichonov V.V., Kulikova I.N., Duguev Sh.M., Smirnov I.A., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z. International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (Abstracts). St. Petersburg, Russia, 1993. P. 90.
- [6] Леманов В.В., Балашова Е.В., Шерман А.В., Зайденберг А.З., Рожкова Н.Н. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 11. С. 3082-3086.
- [7] Lemanov V.V., Balashova E.V., Sherman A.B., Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N. International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters» (Abstracts). St. Petersburg, Russia, 1993. P. 84.
- [8] Девяткова Е.Д., Петров А.В., Смирнов И.А., Мойжес Б.Я. // ФТТ. 1960. Т. 2. С. 738-744.

- [9] Vasilev L.N., Grabov V.M., Golubkov A.V., Gorobets A.G., Oskotskii V.S., Smirnov I.A., Tikhonov V.V. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1983. V. 80. P. 237-244.
- [10] Moret R., Albony P.A., Agafonov V., Ceolin R., Andre D., Dvorkin A., Szwarc H., Fabre C., Rassat A., Zahab A., Bernier P. // *J. Phys. (France)*. 1992. V. 2. N 9. P. 511-515.
- [11] Yu R.C., Tea N., Salamon M.B., Lerents D., Melhotra R. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. N 1. P. 2050-2053.
- [12] Matsuo T., Suga H., David W.I.F., Ibberson R.M., Bernier P., Zahab A., Fabre C., Rassat A., Dworkin A. // *Sol. St. Commun.* 1992. V. 83. N 9. P. 711-715.
- [13] Yutaka Mniwa, Atsushi Ohi, Kenji Mizoguchi, Kiyashi Kume, Koichi Kikuchi, Kazuya Saito, Isao Ikemoto, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba // *J. Phys. Soc. (Japan)*. 1993. V. 62. P. 1131-1134.

Физико-технический институт
им.А.Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
1 декабря 1993 г.