

05;07
©1994

СПЕКТРЫ КРС И ПРИРОДА ПОВЫШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЕСТЕСТВЕННОГО СТЕКЛОУГЛЕРОДА И ШУНГИТОВ

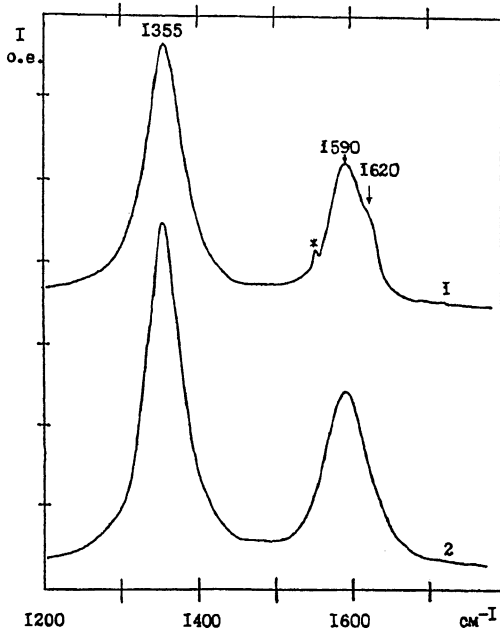
С.В.Холодkevич, В.В.Поборчий

Недавно сообщалось [1] о сенсационном обнаружении природных фуллеренов в достаточно редкой, I разновидности шунгитовых пород Карелии, содержание углерода в которых достигает 98%. Дальнейшие исследования показали, что фуллерены содержатся также в стеклоуглероде широко распространенных в Карелии шунгитах III разновидности с содержанием углерода 30–50%, и продемонстрирована принципиальная возможность выделения из них фуллеренов в промышленных масштабах [2].

Другой, не менее интересной, особенностью природного стеклоуглерода шунгитов, которая известна уже около 40 лет, но до настоящего времени не получила удовлетворительного объяснения, является его аномальная стабильность: геологический “возраст” шунгитового стеклоуглерода (ШС) 1.5–2 млрд. лет и, более того, он не графитируется даже при нагреве до $\sim 3000^\circ \text{C}$ [3].

В настоящее время с целью получения новых данных о структуре ШС и природе его удивительной стабильности проведены исследования спектров комбинационного рассеяния (КРС) света шунгитов I и III разновидностей. Измерения проводились в геометрии “рассеяние назад”. Спектры возбуждались линией 5145 \AA Ar^+ лазера при мощностях падающего на образец возбуждающего света от 5 до 100 мВт. Область возбуждения 20–50 мкм. Измерения проводились на свежих сколах образцов шунгитов.

Как показали наши исследования, спектры КРС стеклоуглерода шунгитов I и III разновидностей практически аналогичны. На рисунке представлены спектры КРС одного из образцов шунгитов (кривая 1), а также стеклоуглерода фирмы Tokai Carbon Corporation (кривая 2) в области $1200\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ при возбуждении 5145 \AA . Вид спектров образцов шунгитов характерен для КРС спектров стеклообразного углерода, представляющего собой разупорядоченный как в плоскости слоев, так и между ними, графит. Действительно, анализ полученных спектров показывает,



Спектры КРС шунгита (кривая 1) и искусственного стеклоуглерода фирмы Tokai Carbon Corporation (кривая 2). Звездочкой отмечена полоса колебания молекулы кислорода (1556 см^{-1}), проявляющаяся при измерениях в воздушной атмосфере.

что положение полуширины и соотношение интенсивностей основных полос ШС (1590 см^{-1} и 1355 см^{-1}) практически совпадают с аналогичными особенностями, например, спектра стеклообразного углерода вышеназванной фирмы (кривая 2), исследованного в работе [4]. Последнее, в частности, позволяет сделать вывод о том, что размер кристаллитов в ШС также составляет величину $\sim 25 \text{ \AA}$. Отметим, что эта величина практически совпадает с размером области когерентного рассеяния, полученным ранее [3] из электронографических исследований шунгитов.

На высокочастотном склоне полосы 1590 см^{-1} наблюдается плечо $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о том, что высокочастотная полоса E_{2g_2} (использована симметрия колебаний кристаллической решетки графита [5]) является композиционной.

Отметим, что эта особенность наблюдалась различными авторами в ряде образцов искусственного стеклоуглерода. Однако вопрос о природе моды $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ до настоящего

времени остается дискуссионным [6-8]. При этом в качестве основных гипотез предлагаются следующие.

В работе [6] мода 1620 см^{-1} отнесена к проявлению особенности плотности колебательных состояний разупорядоченного графита. В недавней работе [7] достаточно убедительно было показано, что эта мода не может быть отнесена к нормальным решеточным колебаниям графита ввиду независимости этой полосы от размера микрокристаллита. В работе [8] дополнительную полосу $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ наблюдали в специально приготовленных поверхностно окисленных образцах стеклообразного графита, поэтому она была отнесена к колебаниям микрокристаллитов графита, поверхность которых покрыта СО комплексами. Однако эта интерпретация не позволяет объяснить наблюдение моды $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ на свежесколотых образцах, например, в наших экспериментах с шунгитами.

На наш взгляд, заслуживает внимания следующее, альтернативное известным, объяснение природы полосы $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$.

Как известно, из [5], появление структуры на частотах, близких к частоте E_{2g_2} кристаллического графита, характерна для политипов $n \geq 3$ интеркалированных соединений графита (ИСГ). Низкочастотная компонента этой структуры 1590 см^{-1} приписывается суперпозиции колебаний E_{2g_2} атомов углерода во внутренних (не контактирующих с интеркалированным веществом) слоях графита и обозначается как $E_{2g_2}^0$. Высокочастотная компонента структуры интерпретируется как мода графита типа E_{2g_2} , возникающая в пограничном (с интеркалированным веществом) слое и обозначается как E_{2g_2} . Увеличение частоты моды E_{2g_2} по сравнению с частотой моды $E_{2g_2}^0$ обусловлено отличием силовых постоянных, возникающих из-за различного окружения атомов углерода в пограничных и внутренних слоях графита, а величина расщепления моды E_{2g_2} на $E_{2g_2}^0$ и E_{2g_2} зависит как от индекса политипа n , так и от материала прослойки [5].

С учетом вышеизложенного, наблюдение дополнительной полосы $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ мы объясняем наличием в ШС микрокристаллитов ИСГ. Наличие ИСГ в ШС не является удивительным, поскольку, как известно из [3], кроме углерода и кремния в элементный состав шунгитов входят, например, железо, кальций, магний, калий, натрий, сера, титан, хлор, азот, общее содержание которых может достигать нескольких процентов. На наш взгляд, именно разнородность шунгитовых ИСГ как по составу, так и по структуре поли-

типов, является основной причиной повышенной стабильности стеклообразного состояния шингитового углерода.

Полученные в работе результаты, по-видимому, могут быть использованы при разработке технологий получения специальных образцов синтетического стеклоуглерода с повышенной термостойкостью к графитированию.

В заключение отметим, что наличие в шунгитах ИСГ, а также фуллеренов, указывает на принципиальную возможность обнаружения в шунгитах сверхпроводящих областей, причем не только при низких температурах, характерных для донорных ИСГ, но и при более высоких температурах, характерных для легированных фуллеритов.

Список литературы

- [1] *Buseck P.R., Tzipursky S.J., Hettich R.* // Science. 1992. V. 257. P. 215.
- [2] *Холодкович С.В., Бекренев А.В., Донченко В.К., Доморощенков В.И., Коньков О.И., Поборчий В.В., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н.* // ДАН. 1993. Т. 330. В. 3. С. 340.
- [3] *Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф.* Шунгиты — новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия, 1984. 182 с.
- [4] *Yoshikawa M., Nagai N., Matsuki M., Fukuda H., Katagiri Gt., Ishida H., Ishitani A., Nagai I.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. P. 7169.
- [5] Рассеяние света в твердых телах. Вып. III. Результаты последних исследований. Под ред. Кардоны М. и Гюнтеродта Г. М.: Мир, 1985. С. 10–71.
- [6] *Lespage P., Al-Jishi R., Dresselhaus M.S.* // Carbon. 1982. V. 20. N 5. P. 427.
- [7] *Nakamura K., Fujitsuka M., Kitajima M.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 17. P. 12 260.
- [8] *Nakamizo M., Tamai K.* // Carbon. 1984. V. 22. P.197.

Научно-исследовательский центр
экологической безопасности

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

Поступило в Редакцию
20 декабря 1993 г.