

УДК 536.631:621.921.34

О. О. Васильєв, В. Б. Муратов, Т. І. Дуда (м. Київ)

Дослідження низькотемпературної теплоємності алмазу: розрахунок та експеримент

Проведено розрахунок теплоємності алмазу на основі надійних даних щодо його спектроскопічних і пружно-динамічних характеристик та експериментальне дослідження низькотемпературної (50—300 K) теплоємності синтетичного алмазу компанії "General Electrics". На основі отриманих температурних залежностей теплоємності розраховано значення основних термодинамічних функцій алмазу за стандартних умов. Отримані результати протабільовано та рекомендовано до практичного використання.

Ключові слова: алмаз, теплоємність, фононний спектр, адиабатична калориметрія, ентальпія.

ВСТУП

Алмаз, зважаючи на його унікальні властивості, набув в наш час широкого промислового застосування. Зокрема, це різальний інструмент, абразиви, композиційні матеріали різного призначення та ін. Окрім того, не згасає науковий інтерес до цього матеріалу, підкріплений новими можливостями в галузі отримання алмазу з розмірами кристалів нанометрових порядків та роботи з ним.

Для проведення розрахунків та операцій над алмазом, як технологічних так і дослідницьких, необхідним є знання надійних значень його термодинамічних функцій — ентальпії, ентропії, вільної енергії Гіббса. Достовірність цих величин, у свою чергу, залежить від якості отриманих даних щодо низькотемпературної теплоємності, оскільки остання є джерелом для їх розрахунку.

Вимірювання низькотемпературної теплоємності до цього часу здійснювали декілька дослідницьких груп [1—5], однак остання подібна робота була виконана ще у 1976 році. Рівень технічного забезпечення, доступний дослідникам того часу, без сумніву, значно поступається сучасному. Окрім того, в [5] використовували зразки синтетичного алмазу, технологія отримання та очищення якого на той момент була відпрацьована недостатньо, що призвело до перевищення значень теплоємності над іншими літературними даними на 15—20 %.

Для розрахунків значень термодинамічних характеристик алмазу за стандартних умов необхідно проводити екстраполяцію експериментальної температурної залежності теплоємності в інтервалі 0—298,15 K. Традиційний підхід до цієї процедури передбачає використання наближених чисельних математичних методів, що вносить додаткові похибки. Високоточний розрахунок теплоємності в широкому інтервалі температур на основі надійних значень спектроскопічних та пружно-динамічних параметрів без використання будь-яких наближень дозволяє позбутись цих недоліків. Усе це свідчить про

необхідність проведення розрахунку та експериментального дослідження теплоємності алмазу сучасними методами на досконалих зразках з метою уточнення стандартних значень його термодинамічних параметрів.

Теплоємність наноструктурного алмазу являє собою окрему проблему. Під час дослідження теплоємності наночасточок речовин різної природи (діелектриків, напівпровідників та матеріалів з металічними властивостями) було встановлено перевищення експериментальних значень відносно таких для аналогічних крупнокристалічних матеріалів. Для прикладу, зростання теплоємності було виявлено для наноструктурних діелектриків Al_2O_3 [6] та SiO_2 [7], металічних нанорозмірних кластерів сплавів Ni—P [8] та сплавів Cu—Ni—Sn різного складу [9], нанорозмірного WS_2 [10]. Отже, зростання теплоємності при переході речовини до наностану обумовлене загальними фізичними закономірностями. Тому цілком ймовірно, що подібний феномен притаманний також алмазу. Заплановані подальші дослідження особливостей теплоємності алмазних наноструктур вимагають атестації обладнання за крупнокристалічним алмазом як їх структурним аналогом.

Метою даної роботи, зважаючи на сказане вище, було проведення розрахунку температурної залежності теплоємності алмазу в інтервалі $0—298,15$ К виходячи з базових принципів термодинаміки на основі даних щодо його спектроскопічних та пружно-динамічних характеристик; експериментальне дослідження теплоємності крупнокристалічного алмазу, розрахунок значень його основних термодинамічних функцій за стандартних умов та атестація калориметра установки низькотемпературної теплофізичної зразкової (УН-ТО) за отриманими результатами.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Розрахунок теплоємності алмазу здійснювали виходячи з наступних теоретичних передумов.

Изобарна теплоємність алмазу може бути представлена як сума його фононної теплоємності та внеску за рахунок термічного розширення. Електронна складова теплоємності алмазу відсутня, оскільки він — діелектрик. Ці складові можна розрахувати, використовуючи в якості вихідних даних надійні спектроскопічні та пружно-динамічні характеристики системи.

Існує декілька джерел встановлення спектроскопічних характеристик кристалу: раманівська спектроскопія, ІЧ спектроскопія, непружне розсіювання нейтронів. Останній метод дає повний розподіл фононів по зоні Бріллюена, а отже є найбільш придатним для розрахунку температурної залежності фононної теплоємності.

Спектроскопічні характеристики твердої речовини визначаються особливостями структури елементарної комірки. У випадку алмазу вона містить два атоми вуглецю (C_2), що знаходяться в нееквівалентних положеннях: $(0.0.0)$ та $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, де $a_0 = 0,357$ нм — параметр ґратки алмазу. Це зумовлює наявність шести незалежних коливальних мод (рис. 1): поздовжньої (LA) та двох поперечних (T_1A, T_2A) акустичних, коли атоми коливаються в одній фазі, і, аналогічно, оптичних (LO, T_1O, T_2O), коли коливання здійснюється в протифазі. Якщо кожен коливальну моду представити як гармонійний осцилятор, то при повному збудженні N_A (число Авогадро) таких осциляторів їх теплоємність буде дорівнювати універсальній газовій сталій $R = 8,314471$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$. Отже граничне значення теплоємності в гармонійному наближенні моля елементарних комірок $C_p(\text{C}_2) = 6R$, що в перерахунку на моль атомів становить величину $3R$ відповідно до закону Дюлонга-Пті.

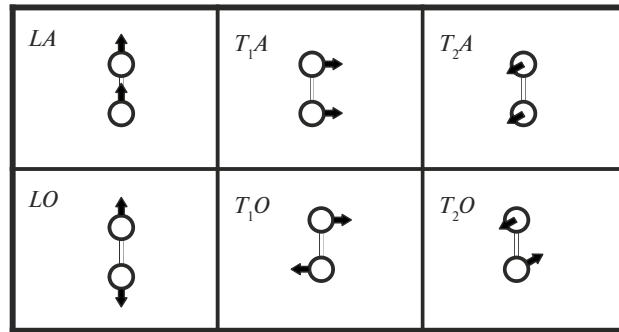


Рис. 1. Поляризаційні вектори коливань атомів елементарної комірки алмазу.

Відповідно, фононний спектр алмазу (розподіл частот коливань по зоні Бріллюена), приведений на рис. 2, утворений шістьма гілками, кожна з яких відповідає певній моді (см. рис. 1). Особливістю фононного спектру алмазу є слабка дисперсія частот оптичних фононів по зоні Бріллюена. Акустичні коливання, навпаки, показують значний розподіл енергій відносно центру зони таким чином, що на певних ділянках частоти акустичних мод перевищують такі для оптичних, результатом чого є неперервний фононний спектр. Ця особливість пов'язана з рівністю мас атомів у елементарній комірці. У центрі зони Бріллюена (Г-точка) і оптичні, і акустичні коливання вироджені.

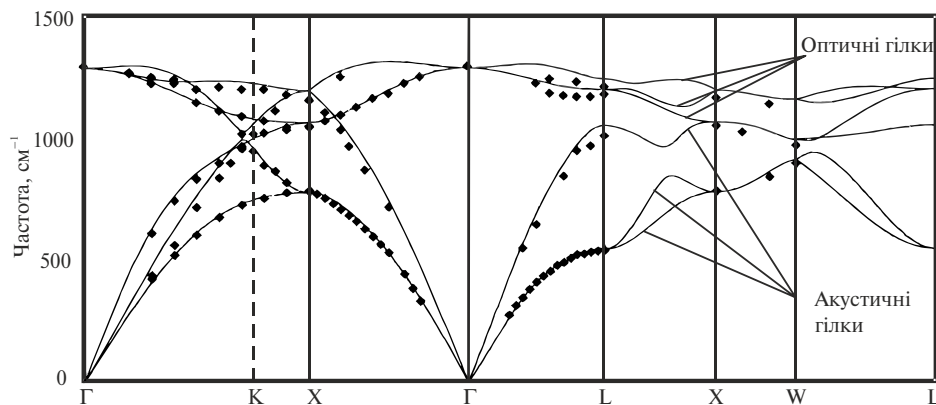


Рис. 2. Криві дисперсії фононів для алмазу ([11]).

Зважаючи на сильну дисперсію значної кількості фононів, коректний розрахунок температурної залежності теплоємності лише на основі даних ІЧ та рамановської спектроскопії стосовно коливань в точках високої симетрії не видається можливим.

Густина фононних станів (ГФС) може бути знайдена, виходячи з фононного спектру матеріалу, шляхом підрахунку кількості гармонійних осциляторів, що коливаються з певною частотою. Павоне зі співавторами у 1993 році [11] отримали повну інформацію про дисперсію фононів по зоні Бріллюена кристала алмазу, використовуючи в якості вихідних даних результати непружного розсіювання нейтронів на природному монокристалі алмазу [12, 13] та отримали деталізовану ГФС.

Для використання в подальших розрахунках літературні дані для густини фононних станів [11] було оцифровано (програма для отримання цифрових

даних з графічного носія Get Data Graph Digitizer) та отримано їх математичний опис з використанням інтерполяції кубічними сплайнами (рис. 3). Потрібно сказати, що загалом математичний опис літературних даних з використанням даної методики цілком задовільно віддзеркалює істинну залежність і є придатним для виконання коректних обчислень.

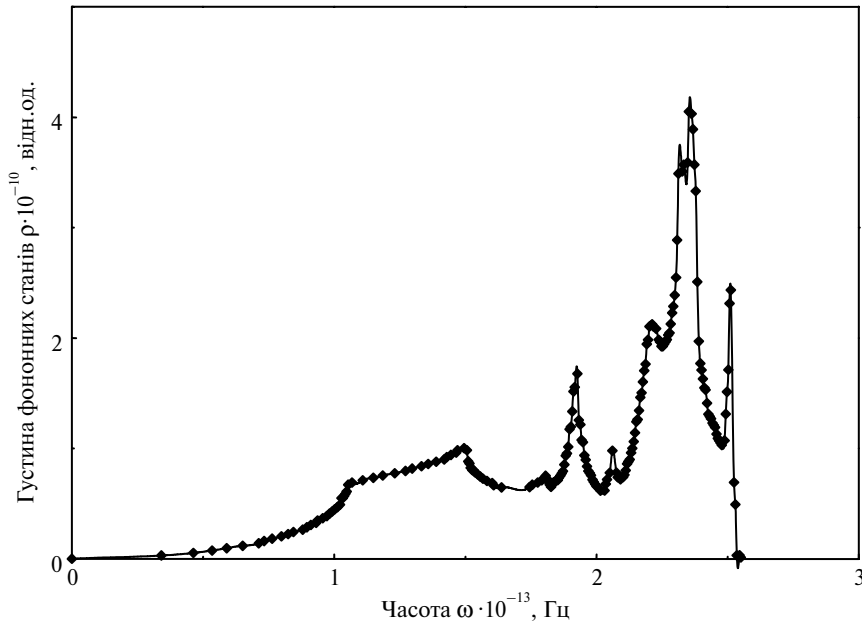


Рис. 3. Густина фононних станів алмазу.

За умови наявності залежності густини станів від частоти (енергії коливань) в загальному випадку температурна залежність теплоємності кристалічної ґратки речовини (або її фононна частина C_{ph}) може бути розрахована виходячи з наближення Дебая за формулою

$$C_{ph} = k_B \int_0^{\infty} \rho(\omega) \frac{x e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega, \quad (1)$$

де $x = \hbar\omega / k_B T$; k_B — стала Больцмана; ρ — густина фононних станів; ω — кутова частота; \hbar — приведена стала Планка; T — термодинамічна температура, К.

Як видно з рис. 3, при низьких енергіях (температурах) кількість збуджених фононів дуже мала, тому слід очікувати низькі значення і повільний темп зростання теплоємності при низьких (0—100 К) температурах. Повне збудження фононного спектра відбувається при температурах вище 1950 К.

Для отримання молярної величини фононної теплоємності необхідно нормувати густину фононних станів таким чином, щоб загальна кількість осциляторів відповідала кількості атомів в одному молі речовини. Тобто, в загальному випадку

$$\int_0^{\infty} \rho(\omega) d\omega = 3nN_A, \quad (2)$$

де N_A — число Авогадро.

На практиці процедура нормування полягає в підборі такого сталого множника, щоб при множенні на нього даних в кожній точці оцифрування для математичного виразу ГФС виконувалась умова (2).

Розрахунок внеску в теплоємність алмазу за рахунок термічного розширення можна провести з використанням термодинамічно строгої формули

$$C_p - C_v = (3\alpha)^2 V C_B T, \quad (3)$$

де $C_p - C_v$ — різниця ізобарної та ізохорної теплоємності, яка і являє собою внесок за рахунок термічного розширення; α — лінійний коефіцієнт термічного розширення кристала; V — об'єм 1 моля речовини; C_B — ізотермічний модуль стискання.

Для розрахунку за формулою (3) експериментально отримані коефіцієнти термічного лінійного розширення потроюються, оскільки для алмазу, який кристалізується в кубічній сингонії, всі осі рівнозначні. У даній роботі було використано літературні дані для пружно-динамічних параметрів ґратки алмазу — α та C_B [11].

Загальна ізобарна теплоємність алмазу C_p була розрахована як сума фононної складової та внеску за рахунок термічного розширення.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Зразок, використаний в роботі, являв собою синтетичний алмаз виробництва компанії “General Electrics” (GE, США) у вигляді кристалів правильної октаедричної форми, фракції 400—500 мкм (рис. 4). Вміст металічних домішок (Mn + Ni — каталізатори процесу синтезу), згідно з даними виробника, становив < 1 % (за масою). За результатами хімічного аналізу на газотвірні домішки, виконаного методом газової хроматографії, зразок містив, % (за масою): H < 0,001; N < 0,001; O — 0,15. Маса калориметричного зразка алмазу становила 16,2333 г при масі калориметра 13,5192 г.

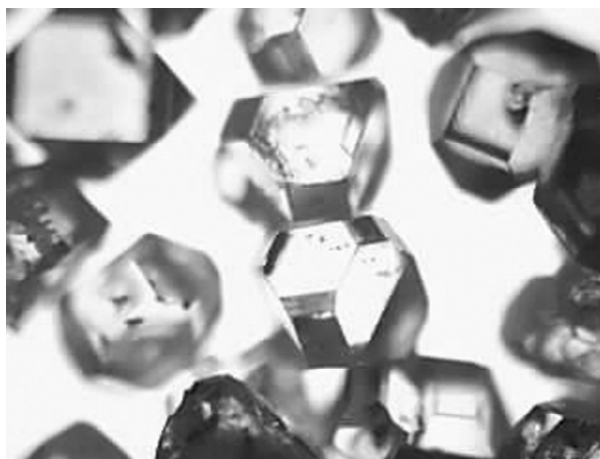


Рис. 4. Оптичне зображення алмазу GE, $\times 60$.

Теплоємність алмазу досліджували адіабатичним методом з неперервним введенням тепла на УНТО в інтервалі температур 57,12—301,58 К і вакуумі не гірше $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Конструкція калориметричної установки, її модернізація,

результати калібрування УНТО детально описані в [10]. Згідно атестації установки, сумарна похибка визначення значень C_p не перевищує 0,4 %.

При проведенні експерименту струм нагрівача калориметра вибирали таким чином, щоб температурний крок між отримуваними значеннями теплоємності становив 1,5—2,5 К, поступово зростаючи з температурою. Загалом було зроблено три серії вимірювань — при низьких, середніх та високих температурах. Температурні інтервали серій вибирали таким чином, щоб забезпечити їх часткове взаємне перекриття. Систематичних відмінностей в експериментальних значеннях теплоємності в інтервалах перекриття серій не було виявлено: відмінності між даними різних серій не перевищували випадкових похибок вимірювань. Середня відносна випадкова похибка вимірювань в даному дослідженні становила 1,1 % внаслідок близьких мас калориметра та зразка і малих значень вимірюваної величини при температурах нижче 100 К.

Отримані експериментальні дані обробляли за допомогою пакета програм, який дозволяв провести згладжування експериментальних значень, екстраполяцію температурної залежності теплоємності до нуля кельвін та розрахунок величин основних термодинамічних функцій за стандартних умов. У вищезгаданому пакеті програм для опису температурної залежності теплоємності в області температур 0—300 К використовують модельне рівняння виду

$$C_p^0(T) = \gamma T + D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} E_i \left(\frac{\theta_{E_i}}{T} \right), \quad (4)$$

де γ — коефіцієнт електронної теплоємності (для алмазу $\gamma = 0$); T — температура; n — кількість атомів у формульній одиниці речовини або вибраному кластері (в даному випадку $n = 2$); D , E — теплоємність по Дебаю та Ейнштейну, нормована на $3R$; θ_D, θ_{E_i} — характеристичні температури Дебая та Ейнштейна відповідно.

Програмне забезпечення дозволяє підібрати такі значення параметрів θ_D та θ_{E_i} , при яких рівняння найкращим чином описує експериментальні значення теплоємності, тобто мінімізує функцію

$$F(\gamma, \theta_D, \theta_{E_i}) = \frac{\sum_{i=1}^m [\bar{C}_p^0(T_K) - C_p^0(T_K)]^2 \frac{1}{T_K}}{\sum_{i=1}^m \frac{1}{T_K}}. \quad (5)$$

На основі отриманої температурної залежності теплоємності розраховували значення основних термодинамічних функцій (ентальпії, ентропії та приведеної енергії Гіббса) алмазу за стандартних ($T = 298,15$ К) умов:

$$H^0(T) - H^0(0) = \int_0^T C_p^0(T) dT; \quad (6)$$

$$S^0(T) = \int_0^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT; \quad (7)$$

$$\Phi^0(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(0)}{T}. \quad (8)$$

Розрахунок стандартних значень термодинамічних функцій алмазу як індивідуальної речовини з метою їх уточнення здійснювали на основі розрахованої температурної залежності C_{ph} та внеску $C_p - C_v$ в інтервалі 0—298,15 К за формулами (6)—(8).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Отримані експериментальні величини теплоємності синтетичного алмазу (загалом 104 значення) приведені на рис. 5. Літературні дані для порівняння взяті з довідника [14], як такі, що найбільш достовірно репрезентують усереднені значення попередніх експериментальних досліджень [2—4]. У цілому результати дослідження добре узгоджуються з літературою. Однак вміст до 1 % металічних домішок призвів до завищення експериментальних значень теплоємності відносно літературних при температурах нижче 100 К. Як видно з рис. 3, при таких температурах кількість збуджених фонових у фононному спектрі алмазу мала, результатом чого є низькі значення теплоємності ($C_p \approx 0$). Тому внесок за рахунок металічних домішок (теплоємність яких при даних температурах в десятки разів більша) тут є відчутним. При температурах вище 100 К, де відбувається активне збудження фононного спектра алмазу, внесок коливань металічних атомів нівелюється і становить величини, що не перевищують похибку вимірювання.

Таким чином, отримані експериментальні результати свідчать про придатність УНТО для вимірювання теплоємності алмазу та його нанорформ, а також про її високу чутливість, достатню для виявлення внесків в теплоємність за рахунок навіть незначних кількостей домішок. Означені експериментальні дані були використані для розрахунку стандартних значень термодинамічних функцій синтетичного алмазу, представленого досліджуваним зразком. В табл. 1 приведено згладжені значення теплоємності алмазу компанії GE.

Таблиця 1. Згладжені значення теплоємності ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) алмазу GE та результати розрахунку,

$T, \text{К}$	C_p (згладжування)	C_p (розрахунок)	$T, \text{К}$	C_p (згладжування)	C_p (розрахунок)
5		$5,17 \cdot 10^{-4}$	120	0,525	0,482
10		0,00194	140	0,832	0,794
15		0,00413	160	1,233	1,205
20		0,00699	180	1,733	1,710
30		0,015	200	2,328	2,302
40		0,025	220	3,005	2,967
50		0,040	240	3,751	3,692
60	0,066	0,062	260	4,548	4,462
70	0,104	0,092	280	5,378	5,262
80	0,156	0,133	298,15	6,146	6,003
90	0,222	0,190	300	6,225	6,079
100	0,304	0,266			

Результати розрахунку теплоємності алмазу на основі його фононного спектра та пружно-динамічних характеристик подано на рис. 5. З нього видно, що вона має близькі до нуля значення при температурі нижче 100 К та стрімко зростає при більш високих температурах, що відповідає передбаченню, висуненому при аналізі фононного спектра. Отримані дані в цілому добре узгоджуються як з літературою, так і з результатами експерименту в температурному інтервалі 50—300 К, що є свідченням достовірності використаної методики розрахунку. Відмітимо, що в якості первинних даних як для ГФС, так і для пружно-динамічних констант в ній застосовували результати досліджень, отримані на монокристалічних зразках. Тому, на думку авторів, для уточнення стандартних значень термодинамічних характеристик алмазу як індивідуальної речовини доцільним є використання саме результатів розрахунку. Для полегшення подальшого практичного використання розраховані значення теплоємності при фіксованих температурах подано в табл. 1.

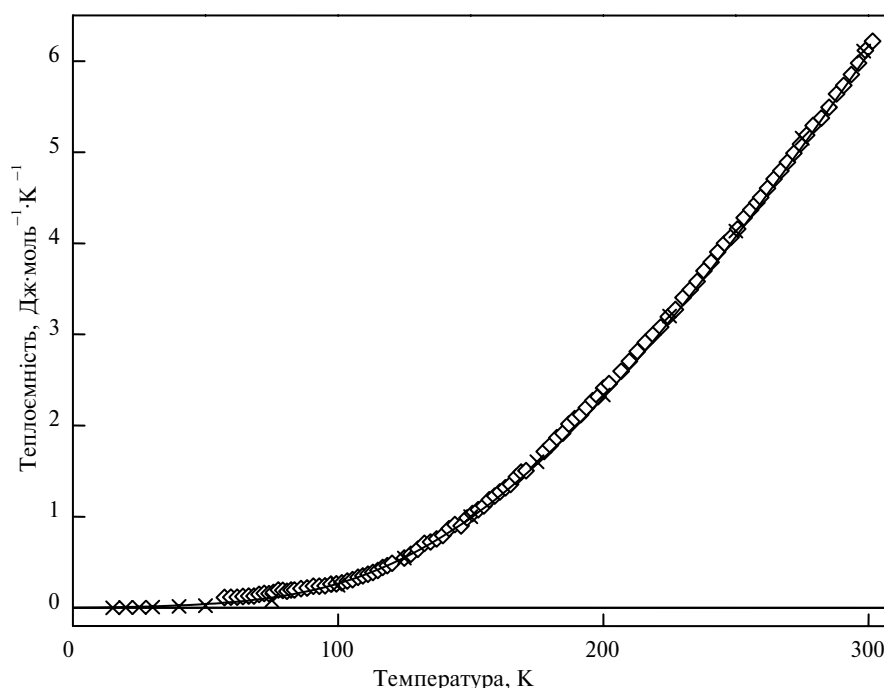


Рис. 5. Теплоємність алмазу: експеримент (\diamond), літературні дані (\times), розрахунок (—).

Розраховані стандартні значення термодинамічних функцій синтетичного алмазу компанії GE та алмазу як індивідуальної речовини приведено в табл. 2 разом із результатами їх порівняння з літературними даними [14]. Хоча для всіх параметрів спостерігаються прийнятні відхилення від літератури, найбільш об'єктивним є порівняння ентальпії як інтегральної характеристики ізобарної теплоємності. Як видно, стандартне значення ентальпії синтетичного алмазу на 0,74 % перевищує літературне значення. Таке перевищення, ймовірно, пов'язане з наявністю домішок металів-каталізаторів, про які згадувалося вище. В свою чергу стандартна ентальпія, отримана на основі розрахункової теплоємності алмазу, має нижче в порівнянні з літературою значення. Причиною цього можуть бути цілком природні відмінності між ідеалізованим розрахунком та результатами практичних досліджень на ре-

альних об'єктах. Однак слід відмітити, що в обох випадках відхилення мають прогнозований характер та значення, збігаються з похибкою експерименту.

Таблиця 2. Стандартні значення основних термодинамічних функцій алмазу та їх відхилення від літератури [14]

Функція	Синтетичний алмаз компанії GE		Алмаз, розрахунок		[14]
	значення	δ , %	значення	δ , %	
$C_p^0(298,15)$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	6,146	0,61	6,003	-1,74	6,109
$H^0(298,15) - H^0(0)$, Дж·моль ⁻¹	526,918	0,74	515,612	-1,41	523
$S^0(298,15)$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	2,406	0,87	2,352	-1,38	2,385
$\Phi^0(298,15)$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	0,638	4,77	0,622	-2,25	0,608

ВИСНОВКИ

Методом адиабатичної калориметрії в інтервалі температур 57,12—301,58 К проведено дослідження теплоємності синтетичного алмазу компанії “General Electrics”.

Проведено розрахунок теплоємності алмазу в інтервалі температур 0—300 К на основі надійних даних щодо його спектроскопічних та пружно-динамічних характеристик, що дало змогу уникнути впливу наближених математичних методів, недосконалості реальних об'єктів (дефекти, домішки та ін.), а також неминучих експериментальних похибок.

На основі отриманої низькотемпературної теплоємності алмазу проведено розрахунок стандартних значень основних термодинамічних функцій для синтетичного алмазу компанії “General Electrics” та ідеалізованого монокристалу алмазу; отримані результати можуть бути рекомендовані до практичного застосування.

Показано, що установка низькотемпературна теплофізична зразкова може бути використана для вимірювання теплоємності алмазу та його нанокристалів; чутливість установки є достатньою для виявлення внесків в теплоємність, зумовлених наявністю незначної кількості домішок, тому отримані на ній дані мають високий показник достовірності.

Проведен расчет теплоемкости алмаза на основании надежных данных относительно его спектроскопических и упруго-динамических характеристик и экспериментальное исследование низкотемпературной (50—300 К) теплоемкости синтетического алмаза компании “General Electrics”. На основании полученных температурных зависимостей теплоемкости рассчитаны значения основных термодинамических функций алмаза при стандартных условиях. Полученные результаты протабулированы и рекомендованы к практическому применению.

Ключевые слова: алмаз, теплоемкость, фононный спектр, адиабатическая калориметрия, энтальпия.

Calculation of diamond's heat capacity was made using the data on its spectroscopic and elastic properties. Also, low temperature heat capacity experimental investigation was performed on synthetic diamond produced by “General Electrics”. On the basis of the obtained heat capacity temperature dependencies standard values of the diamond's main thermodynamic functions were calculated. Results were tabulated and recommended for practical use.

Key words: diamond, heat capacity, phonon spectrum, adiabatic calorimetry, enthalpy.

1. *Pitzer K. S.* The heat capacity of diamond from 70 to 300 K // *J. Chem. Phys.* — 1938. — **6**, N 2. — P. 68.
2. *DeSorbo W.* Specific heat of diamond at low temperatures // *Ibid.* — 1953. — **21**, N 5. — P. 876.
3. *Burk D. L., Friedberg S. A.* Atomic heat of diamond from 11 to 200 K // *Phys. Rev.* — 1958. — **111**, N 5. — P. 1275—1282.
4. *Desnoyers J., Morrison J.* The heat capacity of diamond between 12.8 and 277 K // *Phil. Mag.* — 1958. — N 1953. — P. 42—48.
5. *Жданов В. М., Трудакин В. А., Бучнев Л. М. и др.* Теплоемкость синтетических углеродных материалов // *Неорганические материалы.* — 1976. — **12**, № 11. — С. 2078—2080.
6. *Wang L., Tan Z., Meng S. et al.* Enhancement of molar heat capacity of nanostructured Al₂O₃ // *J. Nanoparticle Res.* — 2001. — **3**, N 5. — P. 483—487.
7. *Wang L., Varushchenko R., Tan Z. et al.* Heat capacity enhancement and thermodynamic properties of nanostructured amorphous SiO₂ // *J. Non-Crystalline Solids.* — 2001. — **296**, N 1—2. — P. 139—142.
8. *Wang J., Lu K., Wei W.* Comparison of properties of nanocrystalline and amorphous Ni—P alloys // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1992. — **25**, № 5. — P. 808—812.
9. *Wang T., Li G.* Microstructure, thermal and mechanical properties of nanostructured Cu—5.5Ni—9.2Sn—6.5P // *Solid State Comm.* — 1995. — **94**, N 3. — P. 201—203.
10. *Муратов В., Куликов Л., Кёниг Н., Захаров В.* Термодинамические свойства нанокристаллического и микронного порошков 2H—WS₂ при низких температурах // *Наноструктурное материаловедение.* — 2008. — № 1. — С. 3—13.
11. *Pavone P., Schutt O., Karch K. et al.* Ab initio lattice dynamics of diamond // *Phys. Rev. B.* — 1993. — **48**, N 5. — P. 3156—3163.
12. *Warren J., Wenzel R., Yarnell J.* Dispersion curves for phonons in diamond // *Inelastic Scattering of Neutrons.* — Vienna: International Atomic Agency, 1965. — Vol. 1. — P. 361—371.
13. *Warren J., Yarnell J., Dolling G., Cowley R.* Lattice dynamics of diamond // *Phys. Rev.* — 1967. — **158**, N 3. — P. 805—808.
14. *Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T. et al.* Selected values of the thermodynamic properties of the elements. — Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1973. — 1440 p.

Ин-т проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
Національний технічний ун-т України “КПІ”

Надійшла 14.07.10