

Некоторые сравнительные термодинамические характеристики фуллерита и отдельных ковалентных элементов

© В.Д. Бланк, А.А. Нуждин, В.М. Прохоров, Р.Х. Баграмов

Научно-технический центр "Сверхтвердые материалы",
142092 Троицк, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 29 декабря 1997 г.)

На основе измерений теплоемкости и скоростей упругих волн для образца фуллерена C_{60} , обработанного высоким давлением и температурой, проведены оценки температуры Дебая и функции $\Delta C = C_p - C_v$, а также расчеты работы теплового расширения в идеальном приближении. Аналогичные расчеты выполнены для графита, алмаза, кремния, германия и некоторых тугоплавких металлов. Результаты позволили сделать качественные выводы об устойчивости структуры нового материала, полученного из фуллерена C_{60} , который имел чрезвычайно высокую твердость.

Новая молекулярная форма углерода — фуллерен C_{60} — является предметом изучения многих научных направлений, в том числе и физического материаловедения.

Авторами [1] с помощью обработки фуллерена C_{60} высокими давлениями и высокой температурой были получены образцы фуллерита с уникальными механическими свойствами, способные царапать наиболее твердую грань алмаза. Плотность образцов ρ составляла 3.15 g/cm^3 (у алмаза $\rho = 3.51 \text{ g/cm}^3$).

В настоящей работе приводятся сравнительные результаты измерений удельной теплоемкости исходного фуллерита в ГЦК-фазе с параметром решетки 14.1 \AA , графита марки ОСЧ-7-3, природного алмаза и образца ультратвердого фуллерита, полученного при давлении 13 GPa и температуре 1200°C , имеющего разупорядоченную ячеистую структуру на основе деформированных молекул C_{60} (характерный размер ячейки $\sim 4.0 \text{ \AA}$) [1]. Для этих материалов и некоторых других элементов был проведен расчет $\Delta C = C_p - C_v$ и работы теплового расширения в идеальном приближении.

Тепловые измерения проводились на дифференциальном сканирующем микрокалориметре. Точность измерений составляла $\approx 4\%$. Температурный интервал измерений $350\text{--}600 \text{ K}$, скорость сканирования по температуре 2 K/min .

На рис. 1 показаны результаты наших измерений удельной теплоемкости исходного C_{60} , $\rho = 1.68 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ (кривая 1), графита ОСЧ-7-3, $\rho = 1.80 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ (кривая 2), ультратвердого фуллерита, $\rho = 3.15 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ (кривая 3), алмаза $\rho = 3.51 \pm 0.14 \text{ g/cm}^3$ (кривая 4). Погрешность измерения плотности методом взвешивания в жидкости составляла 3% . Для сравнения треугольниками нанесены значения теплоемкости исходного C_{60} из работы [2]. Измеренные нами значения C_p для исходного фуллерита совпадают с точностью $2\text{--}3\%$ со значениями, приведенными в [2]. Измеренные значения C_p для алмаза совпадают (с точностью 2%) со справочными, приведенными в [3,4], что находится в пределах ошибки измерения.

Кривые теплоемкости в исследованном интервале температур расположены закономерно по мере увеличения

плотности материала. Чем выше плотность, тем ниже теплоемкость. Близость или совпадение значений удельной теплоемкости ГЦК-фуллерита и графита отмечены в работе [5], однако при этом не указана плотность графита или его марка, что не позволяет корректно проводить сравнение. Кривая 3 показывает изменение C_p ультратвердого фуллерита с температурой и в указанном температурном интервале лежит примерно на $7\text{--}8\%$ выше измеренной кривой для алмаза.

Экспериментальные данные по теплоемкости исходного C_{60} в интервале температур $4\text{--}300 \text{ K}$ получены в [6]. При этом полученные значения могут быть описаны функцией Дебая. Подобранный значение характеристической температуры составляет 58.8 K .

Нами для исходного C_{60} и образца ультратвердого фуллерита с помощью обычной методики была проведена оценка температуры Дебая Θ из упругих постоянных и/или из значений скоростей упругих волн. Были использованы следующие соотношения, приведенные в [7]:

$$\Theta = (h/k)(3N\rho/4\pi M)^{1/3}V_m, \quad (1)$$

где h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, N — число Авогадро, M — молекулярный вес, ρ — плотность, V_m — специальным образом усредненная скорость упругих волн, вычисляемая из скоростей продольной V_l и сдвиговой V_t упругих волн изотропного (поликристаллического) образца по формуле

$$V_m = [1/3(1/V_l^3 + 2/V_t^3)]^{-1/3} \quad (2)$$

или (для кубического кристалла) из значений упругих постоянных

$$V_m = [(C_{11} + 2C_{44})/3\rho]^{1/2}. \quad (3)$$

При расчете V_m для исходного C_{60} из-за отсутствия компактного образца мы использовали экспериментальные данные по скоростям ультразвука работы [8]. $V_l = 2.49 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ и $V_t = 1.2 \cdot 10^3 \text{ m/s}$. Подобная оценка, основанная на допущении однородного упругого континуума, дает значение $\Theta \approx 45 \text{ K}$ при $\rho = 1.62 \text{ g/cm}^3$. Если учесть поправку на пористость

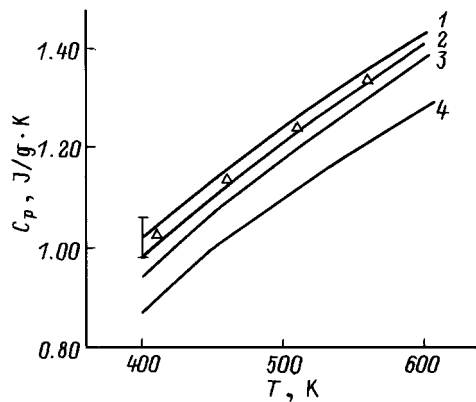


Рис. 1. Измеренные нами зависимости C_p некоторых углеродных материалов от температуры. 1 — фуллерит C_{60} , 2 — графит МГ ОСЧ-7-3, 3 — ультратвердый фуллерит, 4 — алмаз, треугольники — значения теплоемкости исходного C_{60} из работы [2].

образца и использовать для расчета приведенные в [8] значения упругих постоянных, получим $\Theta \approx 56$ К. В последующей работе [9] получены экспериментальные данные по упругим постоянным монокристалла C_{60} при комнатной температуре, при этом рассчитанное значение $\Theta \approx 66$ К. Эта величина относится к ГЦК-фазе C_{60} и представляется приемлемой.

Для оценки Θ ультратвердого фуллерита методом акустической микроскопии [10] мы провели измерения сдвиговой V_t и продольной V_l скоростей звука, которые оказались равными $(8.0 \pm 0.3) \cdot 10^3$ м/с и $(17.0 \pm 0.3) \cdot 10^3$ м/с соответственно. Для сравнения монокристаллический алмаз, согласно [4], имеет значения $V_t = (10.4-12.8) \cdot 10^3$ м/с и $V_l = 17.5 \cdot 10^3$ м/с. Затем был проведен расчет V_m с использованием соотношения (2), и далее значение V_m использовалось для расчета Θ по формуле (1). Для сверхтвердого фуллерита получили $V_m = 9.0 \cdot 10^3$ м/с и $\Theta \approx 1450$ К. Для сравнения аналогичная характеристика алмаза находится в пределах 1800–2000 К. Более высокое значение C_p ультратвердого фуллерита в сравнении с алмазом находится в данном случае в согласии с меньшим значением Θ .

Как известно, при низких температурах различие между C_p и C_v весьма незначительно. Однако с ростом температуры эта разница возрастает согласно известному соотношению из классической термодинамики

$$C_p - C_v = \Delta C = a^2 B T, \quad (4)$$

где ΔC — разница в теплоемкости на единицу объема, a — объемный коэффициент теплового расширения, B — объемный модуль, T — температура. Соотношение (4) может быть выражено через коэффициент теплового давления K_t [10]

$$\Delta C = K_t a T, \quad (5)$$

где $K_t = aB = (\gamma C_v)/V$, γ — постоянная Грюнрайзена, C_v — теплоемкость при постоянном объеме, V — атомный или молекулярный объем. Таким образом, имея приближенное значение K_t из измерения теплоемкости C_p и

величину B , можно оценить a . Значение коэффициента теплового расширения в данном случае было сложно получить прямым измерением (дилатометрия) из-за малых размеров образцов (≈ 1.5 мм). Объемный модуль исходного C_{60} составляет примерно $0.140 \cdot 10^{11}$ Па [11], для ультратвердой фазы, согласно данным наших ультразвуковых измерений, $B = 4.4 \cdot 10^{11}$ Па. Отсюда можно получить для исходного C_{60} значение $a \approx 25 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$, для ультратвердой фазы $a \approx 6 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$ при $\gamma = 1.8$, что вполне приемлемо. Согласно [11], если экстраполировать расчетные значения a на плотность нашего C_{60} , значение a должно составить $(26-28) \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$, что подтверждает наши оценки.

На рис. 2 показаны расчетные кривые изменения ΔC с ростом температуры при нормальном давлении для двух фаз C_{60} , графита, алмаза и некоторых элементов с ковалентной связью для сравнения. Исходные данные для расчета получены линейной экстраполяцией значений a и B из справочников [4,12].

Значения ΔC для исходного фуллерита C_{60} ниже соответствующих для графита. Ультратвердая фаза имеет эту характеристику, близкую по величине вычисленной для алмаза, что соответствует малым различиям значений коэффициентов теплового давления, роль которых в устойчивости кристаллических структур на феноменологическом уровне для элементов Периодической системы и металлоподобных соединений рассмотрена в работе [13]. Невысокие значения ΔC характерны для алмазоподобных структур германия и кремния примерно до $0.5T_m$, в том числе и для расплавильных температур. Для сравнения такие металлы, как W, Pt и Zr, имеют следующие значения $\Delta C (\cdot 10^{-3} \text{ J/m}^3 \cdot \text{K})$ при 298 К, $0.5T_m$ и T_m соответственно: 16, 97 и 324; 44, 128 и 450; 7.37 и 110. Относительно невысокое значение ΔC у Zr можно объяснить тем, что для этого металла, как принято полагать, характерна какая-то доля ковалентной связи. Обращаясь к данным рис. 2, заметим, что ковалентные кристаллы имеют существенно меньшие значения ΔC , чем металлы.

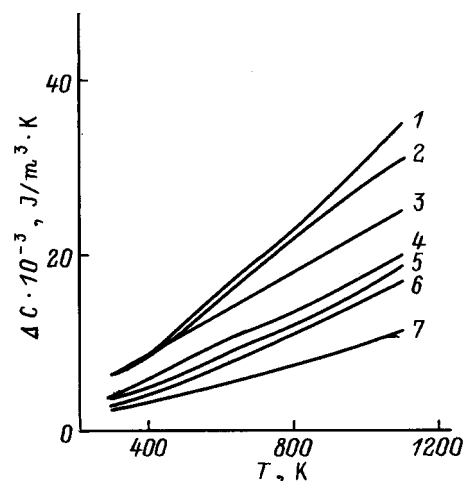


Рис. 2. Зависимость $\Delta C = C_p - C_v$ от температуры. 1 — ультратвердый фуллерит, 2 — алмаз, 3 — бор, 4 — графит, 5 — германий, 6 — кремний, 7 — фуллерит C_{60} .

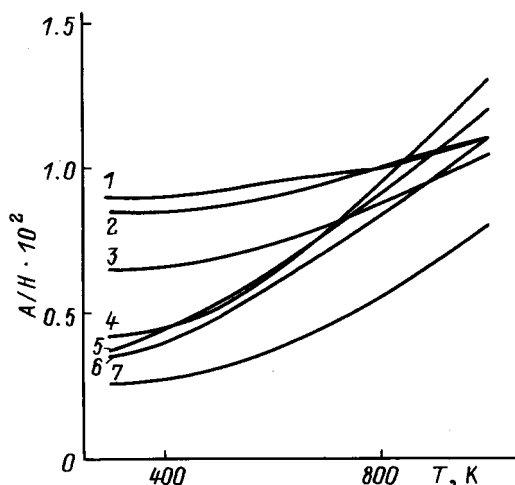


Рис. 3. Зависимость параметра A/H от температуры. Обозначения кривых те же, что на рис. 2.

Для сравнительной качественной оценки кристаллических углеродных структур целесообразно рассмотреть параметр A/H , где

$$A = K_t a T^2 \quad (6)$$

представляет собой удельную работу теплового расширения, а H — теплосодержание единичного объема при заданной температуре T , остальные обозначения указаны выше.

Как видно из расчетных кривых, представленных на рис. 3, наименьшее значение параметра A/H , в том числе среди углеродных фаз, имеет исходный C_{60} , что качественно указывает на внутримолекулярное поглощение части тепловой энергии, которое возрастает с ростом температуры и при 1100 К приводит к разрушению молекул. Обработка давлением и температурой фуллерита приводит к новому структурному состоянию, указанная теплофизическая характеристика для которого близка к аналогичной для алмаза (см. кривые 1 и 2). Формально это можно связать с близкими значениями объемных модулей и коэффициента теплового расширения у этих двух разновидностей углеродных фаз. Несколько большее значение этого параметра для графита может быть связано с признаками металлического характера связи, которые проявляются, например, в известном возрастании электросопротивления с ростом температуры. С целью сравнительного анализа приведен расчет параметра A/H для таких металлов, как W, Pt и Zr, при этом получены следующие значения ($\cdot 10^2$) для температур 298 К, $0.5T_m$ и T_m : 0.9, 2.8 и ~ 11.0 ; 1.6, 4.5 и ~ 15.0 ; 0.55, 2.3 и ~ 5.0 соответственно. Наибольшее значение этого параметра наблюдается у Pt, которая не испытывает структурных превращений при воздействии высоких температур и давлений. В массивных образцах W не наблюдаются переходы при термобарическом воздействии (в малых частицах есть превращения), существуют, однако, теоретические расчеты превращения типа ОЦК–ГПУ при давлениях выше

100 ГПа. Цирконий, как известно, испытывает различные превращения при средних температурах и давлениях до 55 kbar, т. е. показывает структурную неустойчивость, что находится в согласии с низким значением A/H . Таким образом, выявленная корреляция для углеродных структур имеет не частный характер, а может быть распространена на другие элементы и материалы.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1) Измерения теплоемкости, расчеты характеристической температуры Дебая для двух фаз фуллерита, а также отношение работы теплового расширения к теплосодержанию позволяют сделать заключение о существенной доле тепловой энергии, поглощаемой внутримолекулярно, по сравнению со случаем моноатомных углеродных фаз.

2) В исследованном температурном интервале ультра-твердая фаза фуллерита несколько меньшей плотности, чем алмаз, имеет удельную теплоемкость примерно на 10% выше, чем у последнего; при этом соотношение значений характеристических температур находится в должном согласии. Значения удельной работы теплового расширения новой фазы и алмаза практически совпадают в исследованном интервале температур.

Список литературы

- [1] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, R.H. Bagramov, M.Yu. Popov, V.M. Prokhorov, S.A. Sulyanov. *Appl. Phys. A* **64**, 247 (1997).
- [2] J. Jin, J. Cheng, M. Varma-Nair, G. Liang, Y. Fu, B. Wunderlich, X.-D. Xiang, R. Mostovoy, A. Zettl. *J. Phys. Chem.* **96**, 5151 (1992).
- [3] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко. 7-е изд. Химия, Л. (1974). 200 с.
- [4] Физические величины. Справочник / А.П. Батигчев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева. Энергоатомиздат, М. (1991) 1232 с.
- [5] B. Wunderlich, Yimin Jin. *Thermochim. Acta* **226**, 169 (1993).
- [6] Б.В. Лебедев, К.Б. Жогова, Т.А. Быкова, Б.С. Каверин, В.Л. Карнацевич, М.А. Лопатин. *Изв. РАН. Сер. хим.* **9**, 2229 (1996).
- [7] Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. Мир, М. (1968). Т. 3. Ч. В. 390 с.
- [8] N.P. Kobelev, Y.M. Soifer, I.O. Bashkin, A.F. Gyruv, A.P. Moravskii, O.G. Rybchenko. *Phys. Stat. Sol. (b)* **190**, 157 (1995).
- [9] N.P. Kobelev, R.K. Nikolaev, Ya.M. Soifer, S.S. Khasanov. *Chem. Phys. Lett.* **276**, 263 (1997).
- [10] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, M.Yu. Popov, V.M. Prokhorov, N.A. Lvova, S.N. Sulianov. *Proc. Int. Conf. on High Pressure Science and Technology (joint AIRAPT-16 & HPCJ-38 conference)*. Kyoto (August 25–29, 1997), in press.
- [11] Л.Н. Якуб. *ФНТ* **19**, 6, 726 (1993).
- [12] В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. Металлургия, М. (1989). 384 с.
- [13] А.А. Нуждин. *Неорган. материалы.* **24**, 10, 1638 (1988).