

УДК 536.631:549.211

В.Б. Муратов¹, А.А. Васильев², В.В. Гарбуз¹, Т.И. Дуда²¹ Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680² Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
г. Киев, пр-т Победы, 37, Украина, 03056

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Ключевые слова: *наноалмаз, газообразующие примеси, вакуумная термическая обработка, теплоемкость*

Экспериментально исследовано влияние газообразующих примесей, сорбированных поверхностью нанокристаллического алмаза детонационного синтеза, на значения его низкотемпературной (50–300 К) теплоемкости. Показано, что вакуумная термическая обработка является перспективным методом очистки наноалмаза от газообразующих примесей, однако его использование ограничено опасностью достижения температуры фазового перехода алмаз → графит. Сравнено возможное влияние на теплоемкость нанокристаллического алмаза поверхностных и интеркалированных в его кристаллическую структуру газообразующих примесей. Установлено, что характерное для наноалмаза превышение значений теплоемкости относительно соответствующих величин для крупнокристаллического алмаза не может быть объяснено только влиянием газообразующих примесей.

Введение

Нанокристаллический алмаз детонационного синтеза (далее НА – наноалмаз) представляет собой наноструктурную форму углерода, перспективную для промышленного освоения, поскольку существуют хорошо отработанные методы его получения в достаточных количествах и с высокой степенью чистоты [1]. Сферы его использования – это создание трибологических систем тонкого шлифования, композитных материалов, биосенсоров, систем точной доставки лекарственных веществ, квантовые точки и многое другое [2–5]. Некоторые из этих технологий давно известны и достаточно хорошо изучены (например введение НА в качестве добавки в машинные масла для увеличения срока износа деталей двигателя), другие находятся в стадии научной разработки.

Для расчета протекания технологических процессов с участием НА нужны надежные значения его термодинамических параметров. Следует отметить, что использование соответствующих величин для крупнокристаллической формы алмаза в данном случае вряд ли корректно, так как при этом не учитывается влияние на свойства материала (в том числе и термодинамические) размер-

© В.Б. МУРАТОВ, А.А. ВАСИЛЬЕВ,
В.В. ГАРБУЗ, Т.И. ДУДА, 2011

ного фактора. Исследования теплоемкости, проведенные на других наноструктурных материалах [6–10], свидетельствуют о превышении ее значений – и, как следствие, об изменении других термодинамических параметров – относительно величин теплоемкости соответствующих крупноразмерных форм. Вероятно, подобный эффект будет наблюдаться и в случае алмаза. Поэтому необходимы экспериментальные исследования термодинамических свойств НА, в частности теплоемкости, а также изучение закономерностей, обуславливающих эти различия.

Согласно современным литературным данным [11, 12] нанокристаллические алмазы детонационного синтеза представляют собой сложные объекты с трехслойной структурой, включающей алмазное ядро размером 4–6 нм (70–90% атомов углерода), переходную оболочку из рентгеноаморфных структур углерода толщиной 0,4–1,0 нм и поверхностный слой, в котором, кроме атомов углерода, находятся и другие атомы (N, O, H), образующие ряд функциональных групп. Атомы азота достаточно равномерно распределены по всем слоям. Наличие в поверхностном слое этих примесей приводит к ухудшению технологических свойств (к примеру, препятствует прессованию порошков) и изменению перспективных индивидуальных свойств вещества.

Важным и интересным с точки зрения фундаментальных положений термодинамики представляется вопрос о влиянии на свойства материала его перехода в наносостояние. Дать корректный ответ можно лишь в том случае, если учтены все остальные факторы, влияющие на термодинамические параметры системы. В случае НА газообразующие примеси при прочих равных условиях играют основную роль. Следует также учесть, что поверхностные и внедренные примеси будут, скорее всего, оказывать различное влияние на свойства НА в силу их разного физико-химического состояния.

Сравнение теплоемкости образцов НА с разной степенью очистки от газов и крупнокристаллического алмаза, в котором содержание подобных примесей ничтожно мало, представляется эффективным методом поиска ответа на

рассматриваемый вопрос. Адиабатическая калориметрия здесь наиболее применима, так как позволяет проводить измерения на достаточно массивных образцах с минимальной погрешностью. С целью повышения надежности результатов оборудование должно быть аттестовано по крупнокристаллическому алмазу, надежные значения термодинамических параметров которого известны из литературы [13].

Следует отметить, что в ходе анализа литературных источников с использованием современных интерактивных систем поиска (Google Scholar, ISI Web of Knowledge, Scopus, Scirus) нами не были обнаружены работы, посвященные изучению теплоемкости нанокристаллических алмазных форм и влияния газообразующих примесей на их свойства.

С учетом изложенного выше целью данной работы было изучить влияние газообразующих примесей на термодинамические свойства нанокристаллического алмаза детонационного синтеза путем измерения низкотемпературной теплоемкости методом адиабатической калориметрии.

Экспериментальная часть

В работе были использованы два образца алмаза – синтетический алмаз производства компании «General Electric», далее алмаз GE, и наноалмаз детонационного синтеза производства НПО «Алтай» г. Бийск, Россия, далее алмаз НА.

Алмаз GE был представлен кристаллами правильной октаэдрической формы, размером 400–500 мкм (рис. 1). Содержание металлических примесей (Mn+Ni – катализаторы процесса синтеза), согласно данным производителя, составляло менее 1 масс.%. Химический анализ газообразующих примесей провели методом импульсной высокотемпературной экстракции углеродом в потоке газа-носителя гелия с последующим хроматографическим разделением, идентификацией и измерением количества образовавшихся газов (водород – в виде H₂, азот – N₂, кислород – CO). Образец GE содержал (масс.%): H < 0,001; N < 0,001;

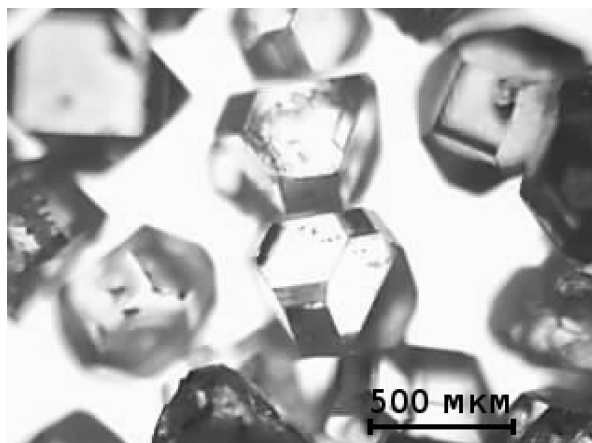


Рис. 1. Оптическая микрофотография алмаза GE

O – 0,15. Масса калориметрического образца алмаза GE составляла 16,2333 г при массе калориметра 13,5192 г.

Технологические параметры и свойства использованных в работе образцов НА, полученных на НПО «Алтай» приведены в работе [11]. В работе [14] описана методика визуальной оценки приблизительного содержания свободного (не связанного со структурой алмазных частиц) sp^2 -углерода в порошке НА, согласно которой наличие даже нескольких процентов графитной фазы приводит к существенному изменению цвета образца в сторону черного. В нашем случае образец имел светло-серый цвет, что свидетельствует о минимальном содержании графитной фазы. Такое количество не может существенным образом повлиять на значения термодинамических свойств материала.

Одним из эффективных методов очистки поверхности материала от газообразующих при-

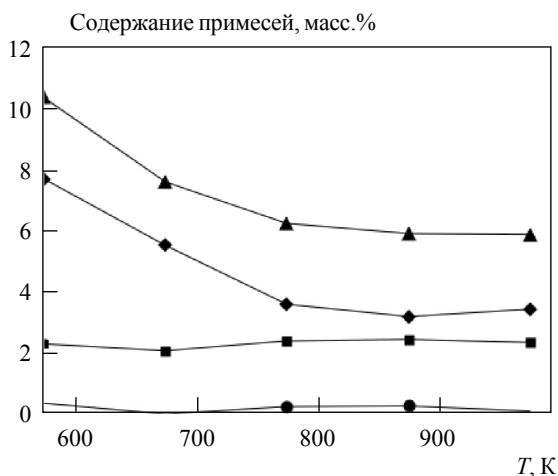


Рис. 2. Зависимость содержания газообразующих примесей в наноалмазе от температуры вакуумной термической очистки: ● – водород; ■ – азот; ◆ – кислород; ▲ – общее

месея является вакуумная термическая обработка (ВТО). Однако при работе с алмазными материалами существует опасность фазового перехода алмаз→графит при достаточно высокой температуре. Такой переход в ультрадисперсных алмазах с размерами частиц порядка 4,3 нм изучали в работе [15] с помощью рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Заметное перераспределение интенсивности линий спектра, характерных для алмаза и графита, свидетельствующее о фазовом переходе, наблюдали начиная с 1200 К. Следует отметить, что указанные исследования осуществляли в атмосфере аргона. Термическая обработка в вакууме может быть сопряжена с понижением температуры графитизации наноалмаза, поэтому ее нужно проводить при температуре не выше 1000–1100 К.

Таблица 1. Содержание газообразующих примесей в образце НА до и после очистки, масс.%

Образец	Газообразующие примеси			Сумма
	H	N	O	
НА до очистки	0,36	2,30	7,71	10,37
НА после очистки	0,10	1,30	3,44	4,84
Снижение содержания примесей	72,22	43,48	55,38	53,33

Таким образом, для проведенных исследований образцы НА очищали от газообразующих примесей путем термической обработки при вакууме не хуже $2,5 \cdot 10^{-3}$ Па в несколько этапов с повышением температуры на каждом этапе на 50 градусов, но с постоянным временем изотермической выдержки 1 ч. Содержание примесей в образце после каждого опыта контролировали описанным выше методом. Результаты анализов газообразующих примесей в калориметрическом образце НА до и после очистки представлены в табл. 1, а изменение их содержания в процессе ВТО – на рис. 2. Из рисунка ясно, что существенное повышение температуры не приводит к принципиальному изменению содержания газов, при этом вероятность достижения температуры фазового перехода алмаз \rightarrow графит возрастает. Уменьшение количества азота до 1,3% в калориметрическом образце может быть следствием дополнительной гелий-термической очистки образца во время запайки калориметра. Остаточные примеси находятся либо на поверхности кристаллитов наноалмаза, но связаны с ней настолько прочно, что даже достаточно агрессивные условия ВТО не способны разорвать эти связи, либо внутри кристаллитов, и тогда их удаление возможно лишь при разрушении кристаллической структуры.

После проведения ВТО был осуществлен повторный рентгенофазовый анализ образца с целью проверки возможных фазовых переходов под влиянием повышенной температуры. Анализ дифракционной картины (рис. 3) показал, что исследуемый образец имеет кристаллическую структуру алмаза с периодом решетки 0,357 нм.

Калориметрические массы образцов НА до и после очистки – 4,4976 и 3,6854 г при массе калориметров 13,5922 и 13,5208 г соответственно.

Теплоемкость образцов GE, НА до очистки и НА после очистки измеряли методом адиабатической калориметрии с непрерывным вводом тепла на установке низкотемпературной теплофизической образцовой (УНТО) в интервале температур 60–300 К и вакууме не хуже

$2 \cdot 10^{-3}$ Па. Конструкция калориметрической установки, ее модернизация, результаты калибровки УНТО детально описаны в работе [10]. Согласно калибровке установки по стандартному образцу СОТС-1а (α - Al_2O_3), суммарная погрешность определения значений C_p не превышает 0,4%.

В ходе экспериментов температурный шаг между фиксируемыми значениями теплоемкости составлял 1,5–2,5 К, постепенно возрастая с температурой. В исследованной области 60–300 К для каждого образца было выполнено три серии измерений, температурные интервалы которых выбирали таким образом, чтобы обеспечить их частичное взаимное перекрытие. Систематических отличий в экспериментальных значениях в интервалах перекрытия серий нами не обнаружено: отклонения данных разных серий не превышают случайной погрешности измерений. Средняя относительная погрешность измерений теплоемкости GE составляла 1,1%; НА – 1,6%. Возрастание относительной величины погрешности по сравнению с результатами калибровки УНТО имеет объективный характер из-за малой массы исследуемых образцов относительно массы калориметра и очень низких значений измеряемой величины при температуре ниже 100 К. При этом абсолютная погрешность измерений при калибровке установки и выполнении наших экспериментов остается постоянной.

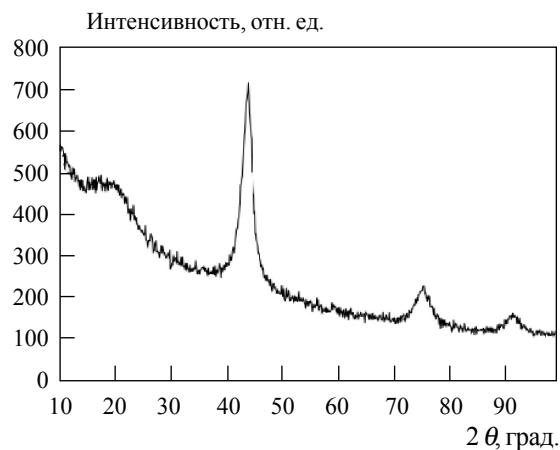


Рис. 3. Рентгенограмма наноалмаза после ВТО

Исследования теплоемкости алмаза GE были выполнены с целью проверки калибровки установки и аттестации калориметра УНТО для работы с нанокристаллическими алмазами как аналогами калибровочного образца. Критерием оценки достоверности полученных в этом эксперименте результатов были надежные справочные данные [13] и проведенный авторами ранее расчет фононной теплоемкости алмаза на основании его спектроскопических и упруго-динамических характеристик [16]. В нашем случае результаты расчета [16] были полезны в качестве надежного уровня сравнения относительно теплоемкости НА, так как они не зависят от содержания примесей в образце или других факторов (например размерного фактора) и определяются только физическими характеристиками кристаллической структуры алмаза.

Полученные экспериментальные данные обрабатывали при помощи пакета программ, который позволял проводить сглаживание экспериментальных значений, экстраполяцию температурной зависимости теплоемкости к 0 К и расчет основных термодинамических функций при стандартных условиях. В данном пакете программ для описания температурной зависимости теплоемкости в области температур 0–300 К используется модельное уравнение следующего вида:

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

где γ – коэффициент электронной теплоемкости (для алмаза $\gamma = 0$); T – температура; n – количество атомов в формульной единице вещества или выбранном кластере (здесь $n = 2$); D , E – теплоемкость по Дебаю и Эйнштейну соответственно, нормированная на R ; θ_E , θ_D – характеристические температуры Дебая и Эйнштейна соответственно.

Программное обеспечение позволяет подобрать такие значения параметров θ_D и θ_E , при которых уравнение наилучшим образом описывает экспериментальные значения теплоемкости, т. е. минимизирует функцию:

$$F(\gamma, \theta_D, \theta_{E_i}) = \frac{\sum_{i=1}^m \left[\overline{C_p^0}(T_k) - C_p^0(T_k) \right]^2 \cdot \frac{1}{T_k}}{\sum_{i=1}^m \frac{1}{T_k}} \quad (2)$$

где $\overline{C_p^0}$ и C_p^0 – соответственно сглаженное и экспериментальное значения теплоемкости при температуре T_k ; m – количество экспериментальных точек.

На основании полученных температурных зависимостей теплоемкости рассчитывали значения основных термодинамических функций (энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) каждого образца при стандартных ($T = 298,15$ К) условиях:

$$H^0(T) - H^0(0) = \int_0^T C_p^0(T) dT \quad (3)$$

$$S^0(T) = \int_0^T \frac{C_p^0(T)}{T} dT \quad (4)$$

$$\Phi^0(T) = S^0(T) - \frac{H^0(T) - H^0(0)}{T} \quad (5)$$

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты исследования теплоемкости алмаза GE отображены на рис. 4 наряду с расчетными величинами. Они хорошо согласуются с литературными данными и расчетом во всем температурном интервале, включая область малых значений теплоемкости, демонстрируют высокую чувствительность калориметра, низкий уровень случайной погрешности, что в целом свидетельствует о возможности применения УНТО для измерения теплоемкости алмаза и его наноформ. Указанные экспериментальные данные были использованы для получения стандартных значений термодинамических функций синтетического алмаза, представленного образцом GE (табл. 2). Более детальный анализ результатов аттестации установки и численные значения теплоемкости крупнокристаллического алмаза представлены в работе [17].

На рис. 4 также приведены результаты исследования теплоемкости одного и того же нанокристаллического алмаза детонационного синте-

Таблица 2. Стандартные значения основных термодинамических функций исследованных образцов алмаза

Образец	$H^0(298,15 \text{ К}) - H^0(0 \text{ К})$	$C_p^0(298,15 \text{ К})$	$S^0(298,15 \text{ К})$	$\Phi^0(298,15 \text{ К})$
	Дж·моль ⁻¹	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
GE	526,918	6,146	2,406	0,638
НА до очистки	823,438	8,784	3,829	1,067
НА после очистки	713,379	7,858	3,294	0,901

за до вакуумной термической обработки и после нее. Из рисунка видно, что теплоемкость промышленного образца НА существенно превышает теплоемкость крупнокристаллического. Так, в начале эксперимента при температуре около 55 К значения теплоемкости НА почти в 4 раза, а при 300 К – на 30% больше соответствующих значений для крупного алмаза. Если учесть, что теплоемкость является отображением спектра внутренних колебаний твердого вещества, то ее температурная зависимость, как и данные любой другой спектроскопии, может служить своеобразным идентификатором этого вещества. Отмеченное превышение теплоемкости наноалмаза относительно GE настолько существенно, что не позволяет охарактеризовать исследуемое вещество как алмазный материал. Однако тип структу-

ры и параметры кристаллической решетки, полученные из рентгеновских спектров, а также результаты электронной микроскопии свидетельствуют о том, что это типичный поликристаллический алмаз с размерами части порядка 4 нм. Прежде всего следует отметить, что в фоновом спектре алмаза отсутствуют колебательные моды, вклад которых в теплоемкость способен привести к столь высоким ее величинам, особенно при низкой температуре, что подтверждается результатами расчета [16] и эксперимента с крупнокристаллическим алмазом [17]. При таких температурах (50–100 К) могут возбуждаться лишь моды, характерные для колебаний слабосвязанных атомов. Результаты химического анализа свидетельствуют о значительном количестве в нанокристаллическом алмазе детонационного синтеза газообразующих примесей – водорода, азота и кислорода. Как показано, например, в работе [18], большая часть этих примесей находится на поверхности алмазных кристаллитов в виде различных функциональных групп. Без сомнения, эти группы связаны с кристаллической решеткой алмаза более слабо по сравнению со структурообразующими углеродными атомами. Поэтому возбуждение их колебаний и, как следствие, возрастание теплоемкости возможно уже при низкой температуре. Кроме того, поверхностные группы обладают большим количеством степеней свободы, что увеличивает их вклад в теплоемкость. Можно было ожидать, что значительное превышение величины C_p наноалмаза по сравнению с алмазом GE обусловлено именно этой причиной.

Очистка поверхности наноалмаза от функциональных групп может быть выполнена как

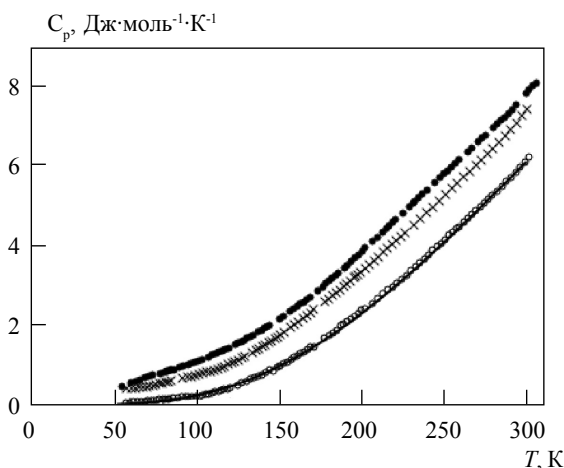


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости алмазных материалов: — – расчет; ○ – синтетический алмаз; ● – наноалмаз до ВТО; × – наноалмаз после ВТО

химическими, так и термическими методами. Механизм работы последних заключается в воздействии на связи функциональных групп термической энергии во много раз большей, чем достаточно для возбуждения этих колебаний. В случае ВТО действие высокой температуры усиливается влиянием вакуума, смещающего равновесие процесса дегазации в сторону образования продуктов. Кроме того, вакуумная термическая обработка, в отличие от химической, не приводит к образованию на поверхности частиц других функциональных групп и может рассматриваться как перспективный метод очистки подобных систем.

Теплоемкость наноалмаза после ВТО также отображена на рис. 4, из которого видно, что в результате очистки и уменьшения количества газообразующих примесей до значений, приведенных в табл. 1, теплоемкость образцов снизилась: при температуре начала эксперимента ΔC_p составляет 11%, при 300 К – 6,5%, возрастая по абсолютной величине с повышением температуры. Однако при этом разница величин теплоемкости образцов GE и НА после очистки все же остается существенной и намного превосходит пропорциональное уменьшение C_p в гипотетическом случае полного удаления газообразующих примесей. Остается невыясненным главный вопрос – о механизме поглощения тепла наноалмазным материалом при самой низкой температуре.

Учет внутрискристаллических газообразующих примесей более сложен. Водород в кристаллической решетке алмаза можно рассматривать как идеальный газ. Соответственно его вклад в теплоемкость может быть легко рассчитан как парциальная величина, не зависящая от температуры. В случае исследованного образца величина этого вклада, как показывает оценка, составляет всего $0,02 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Что же касается азота и кислорода, то атомы этих элементов имеют достаточно высокие значения электроотрицательности, т. е. образуют сильные связи, и возбуждение их колебаний при низкой температуре маловероятно.

Существует еще один фактор, который может влиять на теплоемкость кристаллического материала, – возбуждение колебаний поверхност-

ных атомов кристаллической структуры. Отличие координационного числа и соответствующее повышение количества степеней свободы относительно атомов в объеме кристалла приводят к возбуждению их колебаний при более низкой энергии. Для крупнокристаллического алмаза этот эффект несуществен, поскольку доля поверхностных атомов очень мала, тогда как для НА она может достигать 20–25%. Это следует из наших расчетов, основанных на предположении, что частицы имеют форму сферы диаметром 4–4,5 нм, и подтверждается также литературными данными [14]. Однако сделать объективный вывод о правомерности такого объяснения влияния на теплоемкость наноалмаза по результатам исследования одной нанокристаллической формы затруднительно.

Полученные экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости исследованных материалов позволили рассчитать значения их основных термодинамических функций при стандартных условиях. Результаты расчета приведены в табл. 2. Они отражают закономерности изменения теплоемкости алмазных материалов: минимальные значения соответствуют крупнокристаллической форме, увеличиваясь для наноалмазов. Кроме того, полученные результаты убедительно свидетельствуют, что для процессов с участием наноалмазов использование термодинамических функций для крупнокристаллического алмаза является некорректным. Это особенно четко видно при рассмотрении величин энтальпии как функции состояния материала. При низкой температуре, когда работой внешних сил ($p\Delta V$) можно пренебречь, значения $H^0(298,15 \text{ К}) - H^0(0)$ характеризуют внутреннюю энергию вещества. Как видно из табл. 2, эта величина для наноалмаза значительно выше, чем для крупнокристаллического алмаза, что свидетельствует, в частности, о более высокой реакционной способности первого.

Для выяснения вклада активных поверхностных атомов в термодинамическую энергию наноалмазов необходимы и запланированы исследования теплоемкости образцов с разной удельной поверхностью.

Выводы

1. Проведены исследования теплоемкости нанокристаллического алмаза детонационного синтеза (НА) адиабатическим методом в интервале температур 55–300 К. Установлено значительное превышение теплоемкости исследованного НА относительно экспериментальных и расчетных значений для крупнокристаллического алмаза.

2. Методом газовой хроматографии показано, что промышленный образец НА содержит более 10 масс.% газообразующих примесей.

3. Предложен режим вакуумной термической обработки (ВТО), позволяющий существенно снизить содержание газообразующих примесей в образце.

4. Исследование теплоемкости наноалмаза после ВТО позволило установить количественное влияние газообразующих примесей на его теплоемкость.

5. Показано, что разница значений теплоемкости крупнокристаллического алмаза и НА после ВТО все же остается существенной и намного превышает пропорциональное уменьшение величины C_p в гипотетическом случае снижения содержания газообразующих примесей до нуля.

6. Для выяснения влияния на теплоемкость НА активных поверхностных атомов следует провести аналогичные исследования на препаратах с различной площадью поверхности.

Експериментально досліджено вплив газотвірних домішок, сорбованих поверхню нанокристалічного алмазу детонаційного синтезу, на значення його низькотемпературної (50–300 К) теплоємності. Показано, що вакуумна термічна обробка є перспективним методом очищення наноалмазу, однак її застосування обмежено небезпечністю досягнення температури фазового переходу алмаз → графіт. Порівняно можливий вплив на теплоємність нанокристалічного алмазу поверхневих та інтеркальованих у його кристалічну структуру газотвірних домішок. Установлено, що характерне для наноалмазу перевищення значень теплоємності відносно відповідних величин для великокристалічного алмазу не може бути пояснено впливом газотвірних домішок.

Ключові слова: наноалмаз, газотвірні домішки, вакуумна термічна обробка, теплоємність

Experimental studies of the influence of gas producing impurities, absorbed by the surface of detonation nanodiamond on the values of its low temperature (50–300 K) heat capacity were conducted. Investigations were performed on the same specimen before and after vacuum heat treatment (VHT). It was shown, that VHT is a perspective method for nanodiamond purification from gas producing impurities, but its use is limited by the possibility of reaching the temperature of diamond → graphite phase transition. Analysis of the possible influence on the heat capacity of detonation nanodiamond of gas producing impurities intercalated into its crystalline structure was conducted. It was shown, that the heat capacity excess typical for detonation nanodiamond compared to its bulk form can not be explained only by the influence of gas producing impurities.

Key words: nanodiamond, gas producing impurities, vacuum heat treatment, heat capacity

1. *Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов* // В.Ю. Долматов, М.В. Веретенникова, В.А. Марчуков, В.Г. Суцев / Физика твердого тела. – 2004. – 46, № 4. – С. 596–600.
2. *Bright Fluorescent Nanodiamonds: No Photobleaching and Low Cytotoxicity* / Yu S.-J., Kang M.-W., Chang H.-C. et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – 127. – P. 17604–17605.
3. *Пузырь А.П., Позднякова И.О., Бондарь В.С.* Создание люминисцентного биочипа с использованием наноалмазов и бактериальной люциферазы // Физика твердого тела. – 2004. – 46. – С. 740–742.
4. *Active Nanodiamond Hydrogels for Chemotherapeutic Delivery* / H. Huang, E. Pierstorff, E. Osawa, D. Ho // Nano Letters. – 2007. – 7. – P. 3305–3314.
5. *Nanodiamond-Polymer Composite Fibers and Coatings* / Behler K.D., Stravato A., Mochalin V. et al. // ACS Nano. – 2009. – 3. – P. 363–369.
6. *Enhancement of Molar Heat Capacity of Nanostructured Al₂O₃* / Wang L., Tan Z., Meng S. et al. // Journal of Nanoparticle Research. – 2001. – 3, N 5. – P. 483–487.
7. *Heat capacity enhancement and thermodynamic properties of nanostructured amorphous SiO₂* / Wang L., Varushchenko R., Tan Z. et al. // Journal of 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 // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1992. – 25, N 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 Communications. – 1995. – 94, N 3. – P. 201–203.
10. *Термодинамические свойства нанокристаллического и микронного порошков 2H-WS2 при низких температурах* / В.Б. Муратов, Л.М. Куликов, Н.Б. Кёниг,

- В.В. Захаров // Наноструктурное материаловедение. – 2008. – № 1. – С. 3–13.
11. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства // Успехи химии. – 2007. – 76, № 4. – С. 375–397.
 12. Долматов В.Ю., Фуджисумра Т. Наноалмазы // Сверхтвердые материалы. – 2001. – № 6. – С. 34–41.
 13. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*. Ed. R. Hultgren – Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1973. – 1435 p.
 14. *Control of sp²/sp³ Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air* / Osswald S., Yushin G., Mochalin V. et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – 128. – P. 11635–11642.
 15. *Diamond-graphite phase transition in ultradisperse-diamond clusters* / Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Y. et al. // *Physics of the Solid State*. – 1997. – 39. – P. 1007–1015.
 16. Васильев О.О., Муратов В.Б., Дуда Т.И. Розрахунок теплоємності алмазу за його спектроскопічними та пружно-динамічними характеристиками // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2010. – № 3. – С. 56–59.
 17. *Vasil'ev O.O., Muratov V.B., Duda T.I.* The study of low-temperature heat capacity of diamond: Calculation and experiment // *Journal of Superhard Materials*. – 2010. – 32, N 6. – P. 375–382.
 18. *Kulakova I.I.* Surface chemistry of nanodiamonds // *Physics of the solid state*. – 2004. – 46. – P. 636–643.