

УДК 536.631:549.211

**О. О. Васильєв\*, В. Б. Муратов, Л. М. Куліков,  
В. В. Гарбуз, Т. І. Дуда** (м. Київ)

\**o.vasiliev@kznh.kpi.ua*

## **Особливості теплоємності нанокристалічного алмазу детонаційного синтезу**

*Досліджено теплоємність нанокристалічного алмазу детонаційного синтезу методом адіабатичної калориметрії в інтервалі температур 60–300 К. Значення теплоємності промислових зразків наноалмазу перевищують відповідні значення для крупнокристалічного алмазу на понад 30 %. Показано, що зазначене перевищення лише частково зумовлене домішками і для бездомішкового наноалмазу становить понад 15 %. Запропоновано пояснення цієї особливості теплоємності внеском поверхневих атомів вуглецю у низькоенергетичну густину фононних станів алмазу. На основі отриманих експериментально температурних залежностей теплоємності розраховано стандартні значення ентальпії, ентропії та зведеної енергії Гіббса промислового і бездомішкового наноалмазу.*

**Ключові слова:** нанокристалічний алмаз, теплоємність, термодинамічні властивості, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса.

### **ВСТУП**

Відомо, що нанокристалічний алмаз детонаційного синтезу (надалі наноалмаз, НА) є найбільш перспективною для впровадження у промислове виробництво наноструктурною формою вуглецю, оскільки його порівняно легко можна отримати в достатніх кількостях і з високим ступенем чистоти [1]. Напрямки практичного застосування наноалмазів дуже різноманітні: добавки до моторних оливо і електролітичних покриттів; низка напрямків в біології і медицині [2–5]; при вирощуванні алмазних плівок методом хімічного осадження з газової фази [6]; як посилюючі заповнювачі в пластики, гуми, метали, сплави, скло та кераміку (див., наприклад, [7–9]) та ін.

Для термодинамічних розрахунків рівноваги в реакціях за участю наноалмазу необхідно мати надійні значення його термодинамічних параметрів. Використання відповідних значень, притаманних крупнокристалічній формі алмазу, в таких випадках не є коректним, оскільки не враховується вплив на властивості матеріалу (в тому числі термодинамічні) розмірного фактору. Дослідження теплоємності наноструктурних форм інших сполук, свідчить про її перевищення (і, як наслідок, зміну інших термодинамічних параметрів) над відповідними значеннями для крупнорозмірних форм [10–13]. Ймовірно, подібний ефект може спостерігатись і у випадку алмазу. З фундаментальної точки зору, відмінності значень термодинамічних параметрів різноманітних речовин у крупнокристалічному стані та у вигляді наночасточок дозволять оцінити приріст внутрішньої енергії при переході в наностан. В обох випадках рішенням є експериментальне вивчення теплоємності зразків наноалмазу, які відрізняються за характеристиками, зумовленими розмірним фактором, та визначення відхилень її значень від певного порівняльного базису, що не

залежить від впливу розмірів частинок або інших чинників (наприклад, домішок).

Метою роботи було експериментальне дослідження температурних залежностей теплоємності нанокристалічних алмазів детонаційного синтезу та вивчення її особливостей у порівнянні із теплоємністю ідеальної кристалічної ґратки алмазу та його крупнокристалічної форми.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Було використано зразки наноалмазу детонаційного синтезу виробництва НВО “Алтай” (м. Бійськ, Росія) і ТОВ НВП “Sinta” (м. Харків, Україна). Для зручності обговорення зразкам присвоєні наступні позначення: НА1 – промисловий зразок НВО “Алтай”; НА1ВТО – той же зразок після вакуумної термічної обробки; НА2 – промисловий зразок ТОВ НВП “Sinta”.

Зразки НА1 і НА2 (високодисперсні порошки сірого кольору) – очищені від графітної складової продукти детонаційного синтезу алмазу з толуолу і гексогену. Згідно з рентгенофазовим аналізом зразки мають кристалічну структуру алмазу з періодом кристалічної ґратки 0,357 і 0,356 нм відповідно. Розширення дифракційних ліній у порівнянні з відповідними мікронними порошками дозволило провести розрахунок розмірів областей когерентного розсіювання, що, як відомо, характеризує розмір (середній діаметр) наночастинок і за результатами аналізу становить  $4,8 \pm 0,5$  нм для НА1 і  $5,7 \pm 0,5$  нм для НА2. Площа питомої поверхні зразків, визначена за методом BET, становила 220 і 340 м<sup>2</sup>/г відповідно. Результати дослідження вмісту газотвірних елементів (Н, N, О) методом відновної екстракції вуглецем в потоці гелію з наступним газохроматографічним розділенням та визначенням продуктів відновлення (Н<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, СО), а також фазовий склад зразків наведено у табл. 1.

Теплоємність промислових зразків НА1 і НА2 досліджували без попередньої обробки та підготовки. З метою вивчення впливу домішок легких елементів (газотвірних домішок) на теплоємність нанокристалічного алмазу було здійснено вакуумну термічну обробку зразка НА1. Методика обробки та аналіз її результатів наведено у [14], а основні результати, необхідні для обговорення в межах даної роботи, у табл. 1.

**Таблиця 1. Фазовий та хімічний склад досліджених зразків**

Зразок	Газотвірні домішки, % (за масою)				Фазовий склад, % (за масою)		
	Н	N	О	С	Алмаз	Вуглець	Зольність
НА1	0,36	2,30	7,71	> 88	> 98	< 1	< 1
НА1ВТО	0,10	1,30	3,44	*	*	*	*
НА2	0,46	2,17	7,02	> 89	> 98	< 1	< 1

\*Показники не досліджували, оскільки результати рентгенівської дифракції аналогічні НА1, тобто фазовий склад залишився незмінним.

Для порівняння при аналізі результатів дослідження теплоємності використано дані розрахунку повної теплоємності алмазу на основі надійних даних щодо пружно-динамічних характеристик кристалу алмазу [15]. Методика здійснення розрахунку, результати та їх обговорення наведено у [16].

Експериментальне дослідження теплоємності усіх зразків здійснювали адіабатичним методом на установці низькотемпературній теплофізичній зразковій (УНТЗ) в інтервалі температур 60–300 К та вакуумі не нижче  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. Конструкція та результати калібрування установки детально описано в [17].

На основі отриманих температурних залежностей теплоємності НА1 та НА1ВТО лінійною екстраполяцією до нульового вмісту газотвірних домішок розраховано теплоємність бездомішкового нанокристалічного алмазу.

Для одержання значень основних термодинамічних функцій (ентальпії, ентропії та зведеної енергії Гіббса) нанокристалічного алмазу за стандартних умов здійснено обробку отриманих експериментально температурних залежностей теплоємності з метою їх екстраполяції до 0 К. Отримані температурні залежності теплоємності в інтервалі 0–300 К використано для розрахунку зазначених термодинамічних функцій за класичними термодинамічними співвідношеннями.

## РЕЗУЛЬТАТИ

### Теплоємність крупнокристалічного алмазу

Підготовчим етапом дослідження теплоємності нанокристалічного алмазу детонаційного синтезу був пошук надійних даних, які можна використати як базисні, тобто такі, з якими можна порівнювати результати, отримані для нанокристалічного алмазу. Оскільки у цьому сенсі доцільними є значення теплоємності крупнокристалічного алмазу, було опрацьовано літературні дані щодо його низькотемпературної теплоємності, здійснено експериментальне дослідження ізобарної теплоємності синтетичного алмазу виробництва компанії “General Electrics” (США) зі середнім розміром кристалів 400–500 мкм, а також виконано розрахунок його фононної теплоємності на основі вібраційних характеристик кристалу, отриманих з перших принципів [16].

Температурна залежність теплоємності алмазу (рис. 1) має певні особливості, на які слід звернути увагу. Теплоємність має дуже низькі, близькі до нуля, значення до температури  $\sim 100$  К. З подальшим підвищенням температури відбувається активне збудження фононного спектру, внаслідок чого його теплоємність поступово зростає і сягає значення 6,1 Дж/(моль·К) при 298,15 К. Повне збудження фононного спектру алмазу відбувається за температур понад 1500 К. Літературні дані та результати експерименту і розрахунку добре узгоджуються між собою, незважаючи на ймовірну підвищену дефектність синтетичного алмазу. Найбільш зручними як порівняльний базис було визнано результати розрахунку, оскільки в даному разі температурна залежність є неперервною, на відміну від літературних даних та результатів експерименту (які мають дискретний характер), тому саме їх використано при обговоренні результатів у даній роботі.

### Теплоємність нанокристалічного алмазу

Результати експериментального дослідження теплоємності нанокристалічного алмазу суттєво перевищують відповідні значення для крупнокристалічного (див. рис. 1). Відмінності є настільки суттєвими, що виникають сумніви щодо структурної тотожності досліджених зразків, адже теплоємність є відображенням енергетичного спектру коливань атомів кристалічної ґратки і в фононному спектрі алмазу відсутні коливання, які можуть призвести до зростання теплоємності вже за низьких температур. Однак за температур  $\sim 55$  К значення теплоємності наноалмазу майже в 4 рази, а при 300 К на 30 % перевищують відповідні значення для крупнокристалічного алмазу. Аналогічний характер перевищення спостерігається для обох промислових зразків наноалмазу, отриманих від різних виробників.

Для промислових зразків нанокристалічного алмазу характерне добре узгодження значень теплоємності в усьому дослідженому (60–300 К) темпера-

турному інтервалі. Деякі відмінності, які не перевищують похибок вимірювання, спостерігаються за температур понад 250 К, що, ймовірно, зумовлено особливостями роботи адіабатичних систем УНТЗ при малій насипній масі досліджених речовин і, особливо, поблизу верхньої межі діапазону вимірювання.

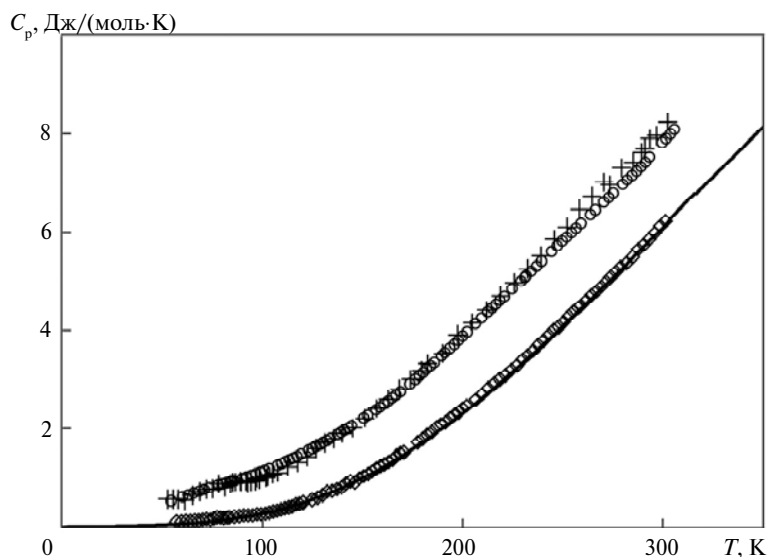


Рис. 1. Теплоємність крупнокристалічного алмазу та промислових зразків наноалмазу детонаційного синтезу: розрахунок (—), алмаз GE ( $\diamond$ ), NA1 ( $\circ$ ), NA2 (+).

Промислові зразки нанокристалічного алмазу містять значну кількість газотвірних домішок (утворених легкими елементами H, O, N). Досліджені зразки містили сумарно понад 10 % (за масою) таких домішок кожен (див. табл. 1), тому теплоємність НА досліджували також після здійснення вакуумної термічної обробки (ВТО) вихідного зразка з метою виявлення їх впливу [14]. Результати цього дослідження подані на рис. 2, з якого видно, що внаслідок очистки та зменшення кількості газотвірних домішок до значень, наведених в табл. 1, теплоємність наноалмазу зменшилась: за температур початку експерименту зниження становить 11 %, при 300 К – 6,5 %, збільшуючись за абсолютною величиною зі зростанням температури. Це переконливо свідчить, що принаймні частина перевищення теплоємності наноалмазів, порівняно із даними для крупнокристалічного алмазу, зумовлена впливом газотвірних домішок.

Лінійною екстраполяцією результатів дослідження теплоємності НА1 та НА1ВТО до нульового вмісту газотвірних домішок було отримано значення теплоємності бездомішкового нанокристалічного алмазу. Результати розрахунку (див. рис. 2) характеризують відмінності значень теплоємності нано- та крупнокристалічного алмазів, які зумовлені чинниками, відмінними від впливу газотвірних домішок.

На основі температурних залежностей теплоємності НА1 та бездомішкового НА було розраховано їх ентальпію, ентропію і зведену енергію Гіббса, стандартні значення яких подано у табл. 2 для довідки та подальшого використання.

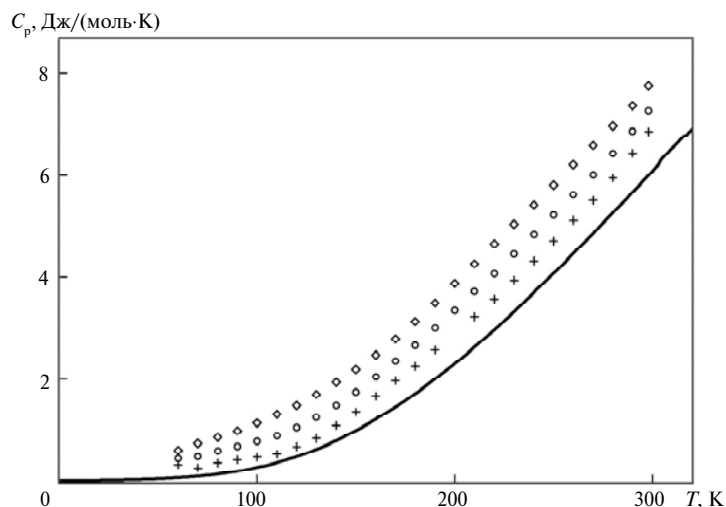


Рис. 2. Теплоємність нанокристалічного алмазу з різним вмістом газотвірних домішок: розрахунок (—), НА1 (◇), НА1ВТО (○), бездомішковий НА (+).

**Таблиця 2. Стандартні значення ентальпії, теплоємності, ентропії та зведеної енергії Гіббса промислового та бездомішкового НА**

Структура	$H^0(298,15\text{ K}) - H^0(0\text{ K})$	$C_p^0(298,15\text{ K})$	$S^0(298,15\text{ K})$	$\Phi^0(298,15\text{ K})$
	Дж·моль <sup>-1</sup>	Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>		
НА1	823,4	7,75	3,83	1,07
Бездомішковий НА	631,8	6,90	3,08	0,96
Алмаз	515,61	6,00	2,35	0,62

Примітка. Дані розрахунку для алмазу приведено для порівняння.

### ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Результати експериментального дослідження теплоємності НА суттєво відрізняються від значень теплоємності крупнокристалічного алмазу, що може бути зумовлено такими причинами, як вплив домішок легких елементів, площею питомої поверхні, а також особливостями будови поверхні наночастинок.

Газотвірні домішки у нанокристалічному алмазі містяться, головним чином, на поверхні частинок у вигляді різноманітних функціональних груп (див., наприклад, [18]). Ці групи пов'язані з кристалічною ґраткою алмазу слабше в порівнянні з вуглецевими атомами, які утворюють саму структуру, результатом чого має бути підвищення заселеності низькоенергетичних областей фононного спектру. Тому збудження їх коливань і, як наслідок, зростання теплоємності можливе вже за низьких температур. Окрім того, вони мають більшу кількість ступенів свободи, що збільшує їх внесок в теплоємність. Наведені вище результати дослідження свідчать, що перевищення теплоємності нанокристалічного алмазу над теплоємністю крупнокристалічного дійсно значною мірою зумовлено впливом газотвірних домішок, що відповідає даному припущенню. Але внаслідок очистки було видалено понад 50 % домішок, а максимальне зниження теплоємності становить лише 11 %. Тобто

різниця значень теплоємності нанокристалічного алмазу до і після вакуумної термічної обробки залишається значною і набагато перевищує пропорційне зменшення теплоємності у випадку гіпотетичного зниження вмісту газотвірних домішок до нуля (див. табл. 2), що є свідченням існування додаткового механізму поглинання тепла наноалмазом.

Простий розрахунок показує, що у складі наноалмазу детонаційного синтезу, залежно від прийнятої для розрахунку моделі частинки, від 20 до 25 % вуглецевих атомів є поверхневими. Існують вагомі підстави стверджувати, що саме вони можуть бути причиною перевищення теплоємності наноалмазу над теплоємністю крупнокристалічного алмазу [19]. Тому встановлене експериментально перевищення теплоємності наноалмазу може мати інтегральний характер: бути наслідком впливу як газотвірних домішок, так і поверхневих атомів вуглецю. Потрібно відмітити, що, залежно від технології отримання, детонаційні наноалмази можуть мати різну питому площу поверхні. Якщо припустити кореляцію між питомою площею поверхні детонаційних наноалмазів та кількістю поверхневих атомів вуглецю, то зумовлений ними приріст теплоємності можна встановити вимірюванням теплоємності зразків, характеристики яких подібні і відрізняються лише площею питомої поверхні.

Для вирішення цієї задачі було підібрано зразок нанокристалічного алмазу НА2, хімічний склад якого співпадає з таким для зразка НА1 в межах 1 % відхилення за сумарною кількістю газотвірних домішок зі збереженням співвідношення компонентів. З іншого боку, його питома площа поверхні більша від площі питомої поверхні НА1 на понад 50 %.

Як видно з результатів дослідження теплоємності НА1 та НА2 (див. рис. 1), незважаючи на суттєву різницю площі питомої поверхні зразків наноалмазу (метод БЕТ), їх теплоємності практично ідентичні (відмінності лежать в межах похибок експерименту). Такий результат суперечить висловленому припущенню щодо впливу площі питомої поверхні і, ймовірно, зумовлений особливостями природи порошків нанокристалічного алмазу, а саме аномально міцною агломерацією наночастинок.

Припущення про необхідність трактування значень теплоємності НА з різною площею питомої поверхні (метод БЕТ) з врахуванням агломерації алмазних наночастинок підтверджується результатами розрахунку середніх розмірів частинок за даними рентгенівської порошкової дифракції. Середні розміри частинок, розраховані з площі питомої поверхні за методом БЕТ (у наближенні сферичних частинок) становлять 7,8 і 5,0 нм у випадку НА1 і НА2 відповідно, тоді як середні діаметри частинок, визначені з розширення дифракційних ліній алмазу, становлять 4,8(5) і 5,7(5) нм. Якщо врахувати похибки і припустити, що середній розмір частинок однаковий і становить 5,3 нм, то і площа питомої поверхні цих зразків є однаковою (близько 320 м<sup>2</sup>/г). Якщо частинки наноалмазу утворюють міцні агломерати з розмірами, що сягають 200 нм, як описано в [20], то можливим є формування в зразках нанокристалічного алмазу значної кількості пор, закритих для проникнення азоту, і результати вимірювання площі питомої поверхні такого зразка за методом БЕТ будуть заниженими. При цьому, границя між кристалітами залишається достатньою для визначення дифракційними методами дефектом неперервної структури. В такому випадку внесок поверхні в теплоємність НА1 та НА2 є однаковим і, відповідно, однаковими є абсолютні значення їх теплоємності, що узгоджується з результатами експерименту.

Означена ситуація дозволяє зробити висновок щодо нанокристалічного алмазу – для визначення істинних розмірів його наночастинок і площі повер-

хні не достатньо досліджень лише одним методом. Зокрема, різниця значень площі питомої поверхні різних зразків НА за БЕТ, ймовірно, характеризує міру агломерації наночастинок і не має впливу на основні фізико-хімічні властивості НА, такі як, наприклад, термодинамічні.

За умови, що істина площа питомої поверхні досліджених зразків нанокристалічного алмазу є однаковою, найбільш прийнятною причиною виявленого перевищення теплоємності бездомішкового НА над теплоємністю крупнокристалічного алмазу є особливості будови алмазних кристалітів, а саме структура їх поверхні і фізико-хімічний стан атомів на ній та в безпосередній близькості до неї. За усталеними уявленнями кристаліт нанокристалічного алмазу – це алмазне ядро, яке при наближенні до поверхні переходить у шар аморфізованого вуглецю. Останній формується атомами зі зниженою кількістю найближчих сусідів, тобто зміненим типом гібридизації з  $sp^3$  на  $sp^2$  та  $sp$  або її втратою (атом перестає бути гібридизованим). Зменшення кількості сусідніх атомів на поверхні частково компенсується за рахунок приєднання гетероатомів (газотвірних домішок). Втрата найближчих сусідів та зміна типу гібридизації атомів вуглецю призводить до можливості низькоенергетичного збудження осциляцій атомів в напрямках, звільнених від обмежень хімічного зв'язку, тобто до додаткового заселення низькоенергетичних ділянок фононного спектру. Оскільки кількість поверхневих атомів, як зазначено вище, може сягати 25 %, то це значення є граничним за кількістю низькоенергетичних осциляторів, тобто таким було б перевищення теплоємності за умови, що зазначені атоми перейшли в стан ідеального газу. Атоми вуглецю на поверхні нанокристаліта залишаються в тій чи іншій мірі пов'язаними зі структурою, тому слід очікувати, що перевищення теплоємності буде меншим. Так, за результатами симулятивного розрахунку [19] воно становить ~ 20 %, а за лінійною екстраполяцією результатів дослідження зразків з різним вмістом газотвірних домішок до нульового вмісту домішок – понад 15 %.

Таким чином, у термодинамічних розрахунках та оцінках процесів за участю наноалмазів доцільним є використання значень теплоємності та термодинамічних функцій нанокристалічного алмазу, які враховують щонайменше 15 %-не перевищення теплоємності цієї наноформи над теплоємністю крупнокристалічного алмазу за стандартних умов.

## ВИСНОВКИ

Теплоємність нанокристалічного алмазу за температур 50–300 К суттєво, не менше ніж на 15 %, перевищує відповідні значення для крупнокристалічного алмазу, що зумовлено, головним чином, внесками домішкових складових (газотвірні домішки), а також особливостями будови приповерхневих шарів наночастинок нанокристалічного алмазу.

Площа питомої поверхні нанокристалічного алмазу, визначена за методом БЕТ, не може бути мірою оцінки розмірів вихідних кристалів нанокристалічного алмазу, оскільки її значення можуть суттєво залежати від агломерації кристалітів наноалмазу. Точна оцінка розмірів частинок нанокристалічного алмазу вимагає дослідження різними методами, зокрема з використанням рентгенівської дифракції.

Встановлені відмінності теплоємності нанокристалічного алмазу від теплоємності крупнокристалічного, разом із особливостями, виявленими іншими авторами для наноструктурних форм різних речовин, дозволяють говорити про їх фундаментальний характер. Встановлення закономірностей, що описують ці відмінності, потребує подальших систематичних досліджень щодо

крупнокристаллических речовин та їх нанокристалічних форм з урахуванням особливостей реальних наноструктур та стану поверхні наночастинок.

*The results of experimental investigation of the heat capacity of detonation nanodiamond by adiabatic calorimetry in temperature range 60–300 K are presented. The values of the heat capacity of industrial nanodiamond exceed the values for bulk diamond by over 30 %. It is shown, that the excess is only partially induced by impurities and for pure nanodiamond it amounts to over 15 %; an explanation suggested for this heat capacity peculiarity in terms of additional input into low energy phonon density of states from carbon atoms on nanodiamond surface. Standard values of enthalpy, entropy and reduced Gibbs free energy of industrial and pure nanodiamond were also computed and are presented here.*

**Keywords:** nanocrystalline diamond, heat capacity, thermodynamic properties, enthalpy, entropy, Gibbs energy.

*Исследована теплоемкость нанокристаллического алмаза детонационного синтеза методом адиабатической калориметрии в интервале температур 60–300 К. Значения теплоемкости промышленных образцов наноалмаза превышают соответствующие значения для крупнокристаллического алмаза на более чем 30 %. Показано, что это превышение лишь частично обусловлено примесями и для безпримесного наноалмаза составляет более 15 %. Предложено объяснение этой особенности теплоемкости вкладом поверхностных атомов углерода в низкоэнергетическую плотность фоновых состояний алмаза. На основании полученных экспериментально температурных зависимостей теплоемкости рассчитаны значения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса промышленного и безпримесного наноалмаза.*

**Ключевые слова:** нанокристаллический алмаз, теплоемкость, термодинамические свойства, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

1. Долматов В. Ю., Веретенникова М. В., Марчуков В. А., Суцев В. Г. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов // Физика твердого тела. – 2004. – **46**, № 4. – С. 596–600.
2. Yu S., Kang M., Chang H. et al. Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – **127**, N 50. – P. 17604–17605.
3. Пузырь А., Позднякова И., Бондарь В. Создание люминесцентного биочипа с использованием наноалмазов и бактериальной люциферазы // Физика твердого тела. – 2004. – **46**, № 4. – P. 740–742.
4. Huang T. Immobilization of antibodies and bacterial binding on nanodiamond and carbon nanotubes for biosensor applications // Diam. Relat. Mater. – 2004. – **13**, N 4–8. – P. 1098–1102.
5. Huang H., Pierstorff E., Osawa E., Ho D. Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery // Nano Lett. – 2007. – **7**, N 11. – P. 3305–3314.
6. Williams O. A., Douhéret O., Daenen M. et al. Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond // Chem. Phys. Lett. – 2007. – **445**, N 4–6. – P. 255–258.
7. Behler K., Stravato A., Mochalin V. et al. Nanodiamond-polymer composite fibers and coatings // ACS Nano. – 2009. – **3**, N 2. – G. et al. Nanodiamond and onion-like carbon polymer nanocomposites // Diam. Relat. Mater. – 2007. – **16**, N 4–7. – P. 1213–1217.
9. Prasad K. E., Das B., Maitra U. et al. Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 2009. – **106**, N 32. – P. 13186–13189.
10. Wang L., Tan Z., Meng S. et al. Enhancement of molar heat capacity of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Nanopart. Res. – 2001. – **3**, N 5. – P. 483–487.
11. Wang L., Varushchenko R. A., Tan Z. et al. Heat capacity enhancement and thermodynamic properties of nanostructured amorphous SiO<sub>2</sub> // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – **296**, N 1–2. – P. 139–142.
12. Wang J., Lu K., Wei W. Comparison of properties of nanocrystalline and amorphous Ni–P alloys // J. Phys. D Appl. Phys. – 1992. – **25**, N 5. – P. 808–812.
13. Wang T., Li G. Microstructure, thermal and mechanical properties of nanostructured Cu–5.5Ni–9.2Sn–6.5P // Solid State Commun. – 1995. – **94**, N 3. – P. 201–203.



14. Муратов В. Б., Васильев А. А., Гарбуз В. В., Дуда Т. И. Влияние газообразующих примесей на теплоемкость нанокристаллического алмаза детонационного синтеза // Наноструктурное материаловедение. – 2011. – № 1. – P. 23–31.
15. Pavone P., Schütt O., Karch K. et al. *Ab initio* lattice dynamics of diamond // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – 1993. – **48**, N 5. – P.3156–3163.
16. Vasiliev O. O., Muratov V. B., Duda T. I. The study of low-temperature heat capacity of diamond: Calculation and experiment // J. Superhard Mater. – 2011. – **32**, N 6. – P. 375–382.
17. Муратов В. Б., Куликов Л. М., Кениг Н. Б., Захаров В. В. Термодинамические свойства нанокристаллического и микронного порошков 2H–WS<sub>2</sub> при низких температурах // Наноструктурное материаловедение. – 2008. – № 1. – С. 3–13.
18. Kulakova I. Surface chemistry of nanodiamonds // Phys. Solid State. – 2004. – **46**, № 4. – P. 636–643.
19. Adiga S. P., Adiga V. P., Carpick R. W., Brenner D. W. Vibrational Properties and Specific Heat of Ultrananocrystalline Diamond: Molecular Dynamics Simulations // J. Phys. Chem. C. – 2011. – **115**, N 44. – P. 21691–21699.
20. Kruger A., Kataoka F., Ozawa M. et al. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration // Carbon. – 2005. – **43**, N 8. – P. 1722–1730.

Ин-т проблем матеріалознавства

Надійшла 18.02.15

ім. І. М. Францевича НАН України

Національний технічний ун-т України “КПІ”