УДК 621.921.34 : 666.233
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-55-67

Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза

© 2019 г. **П.П. Шарин, А.В. Сивцева, С.П. Яковлева, М.М. Копырин, С.А. Кузьмин, В.И. Попов, Л.А. Никифоров**

Институт физико-технических проблем Севера (ИФТПС) им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск

Северо-Восточный федеральный университет (СВФУ) им. М.К. Аммосова, г. Якутск

Статья поступила в редакцию 24.07.19 г., доработана 30.08.19 г., подписана в печать 02.09.19 г.

Исследованы особенности морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением массивного природного алмаза и путем детонационного синтеза. Методами высокоразрешающей просвечивающей и растровой электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния показано, что в отличие от нанопорошка детонационного синтеза, состоящего из близких по размеру и изометрических первичных частиц, частицы природного нанопорошка, полученные измельчением, имеют более широкий разброс по размерам и преимущественно пластинчатую форму. Рентгеноструктурным фазовым анализом и спектроскопией комбинационного рассеяния, использованными в дополнение к вышеупомянутым методам, установлено, что структура частиц наноалмаза, полученного из природного алмаза, аналогична строению наноалмаза детонационного синтеза. Каждая частица природного нанопорошка, так же как и наноалмаз детонационного синтеза, состоит из алмазного ядра, имеющего кристаллическую решетку, относящуюся к кубической сингонии, и оболочки, содержащей в основном неалмазные формы углерода с sp^2-гибридизацией, имеющие сложную структуру. Данные по оценке среднего размера частиц нанопорошков из природного алмаза и детонационного синтеза тремя методами, включая метод БЭТ, показали удовлетворительно согласующиеся между собой результаты. При этом средний размер наночастиц порошка природного происхождения близок к 24 нм, а наноалмазов детонационного синтеза марки УДА-С-ГО производства ФНПЦ «Алтай» – к 5,6 нм. Экспериментально выявлено незначительное увеличение межатомных расстояний в нанокристаллах алмаза по сравнению с массивным кристаллом алмаза. Изучением и анализом большого количества изображений нанокристаллов алмазов природного происхождения и детонационного синтеза, полученных высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией, определено, что наиболее часто встречающимися дефектами в наноалмазах являются дислокации и точечные дефекты.

Ключевые слова: природный алмаз, измельчение, детонационный наноалмаз, морфология, атомная структура наноалмаза, дефекты кристаллической решетки.

Шарин П.П. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН (677000, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Сивцева А.В. – науч. сотр. отдела материаловедения ИФТПС СО РАН. E-mail: sianva@yandex.ru.

Яковлева С.П. – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. отдела материаловедения ИФТПС СО РАН. E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

Копырин М.М. – аспирант ИФТПС СО РАН, вед. инженер отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС СО РАН. E-mail: mkopyrin91@gmail.com.

Кузьмин С.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры физики материалов и технологии сварки Физико-технического института СВФУ им. М.К. Аммосова (677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58). E-mail: kusn713@mail.ru.

Попов В.И. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. учебно-научно-технологической лаборатории «Графеновые нанотехнологии» Физико-технического института СВФУ. E-mail: volts@mail.ru.

Никифоров Л.А. – канд. техн. наук, инженер-исследователь лаборатории технологий полимерных нанокомпозитов СВФУ. E-mail: la.nikiforov@s-vfu.ru.

Для цитирования: *Шарин П.П., Сивцева А.В., Яковлева С.П., Копырин М.М., Кузьмин С.А., Попов В.И., Никифоров Л.А.* Сравнение морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза и методом детонационного синтеза. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2019. No. 4. С. 55–67. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-55-67.

Sharin P.P., Sivtseva A.V., Yakovleva S.P., Kopyrin M.M., Kuzmin S.A., Popov V.I., Nikiforov L.A.

Comparison of morphological and structural characteristics of nanopowder particles obtained by natural diamond grinding and detonation synthesis

The study covers specific features of morphological and structural characteristics exhibited by nanopowder particles obtained by grinding a massive natural diamond and the method of detonation synthesis. High-resolution transmission and scanning

electron microscopy, small-angle *X*-ray scattering demonstrated that natural diamond nanopowder particles obtained by grinding have a wider range of sizes and a plated appearance, unlike detonation synthesis nanopowders consisting of similar in size and isometric particles. *X*-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy used in addition to the methods mentioned above showed that the structure of nanodiamond particles obtained from natural diamond is similar to the structure of a detonation synthesis nanodiamond. Each particle of natural nanopowder, as well as detonation synthesis nanodiamond, consists of a diamond core with a crystal lattice related to the cubic system and a shell containing mainly non-diamond carbon forms with sp^2 hybridization having a complex structure. The average particle size of nanopowders obtained from natural diamond and using detonation synthesis studied by three methods including BET showed results that are in satisfactory agreement with each other. The average nanoparticle size is about 24 nm for natural diamond powder and close to 5.6 nm for UDA-S-GO detonation synthesis nanodiamonds produced by the Federal Research and Production Center «Altai». An insignificant increase in the interatomic distances in diamond nanocrystals compared with a massive diamond crystal was shown experimentally. The study and analysis of a numerous images of natural and detonation synthesis diamond nanocrystals obtained by high-resolution transmission electron microscopy made it possible to establish that the most frequent defects in nanodiamonds are dislocations and point defects.

Keywords: natural diamond, grinding, detonation nanodiamond, morphology, atomic structure of nanodiamond, lattice defects.

Sharin P.P. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), lead researcher of the Institute of Physical and Technical Problems of the North n.a. V.P. Larionov of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IPTPN SB RAS) (677000, Russia, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Sivtseva A.V. – researcher of the Material Science Department of the IPTPN SB RAS. E-mail: sianva@yandex.ru.

Yakovleva S.P. – Dr. Sci. (Tech.), chief researcher of the Material Science Department of the IPTPN SB RAS. E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

Kopyrin M.M. – postgraduate student, lead engineer of the Department of physical chemistry of materials and technologies of the IPTPN SB RAS. E-mail: mkopyrin91@gmail.com.

Kuzmin S.A. – Cand. Sci. (Tech.), assistant professor of the Department of Physics of Materials and Welding Technology of the Physical-Technical Institute of the North-Eastern Federal University n.a. M.K. Ammosov (NEFU) (677000, Russia, Yakutsk, Belinsky str., 58). E-mail: kusn713@mail.ru.

Popov V.I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Scientific and technological laboratory «Graphene nanotechnologies» of the Physical and Technical Institute of the NEFU. E-mail: volts@mail.ru.

Nikiforov L.A. – Cand. Sci. (Tech.), research engineer of the Laboratory of polymer nanocomposites technologies of the NEFU. E-mail: la.nikiforov@s-vfu.ru.

Citation: *Sharin P.P., Sivtseva A.V., Yakovleva S.P., Kopyrin M.M., Kuzmin S.A., Popov V.I., Nikiforov L.A*. Comparison of morphological and structural characteristics of nanopowder particles obtained by natural diamond grinding and detonation synthesis. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 4. P. 55–67 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-4-55-67.

Введение

В настоящее время нанодисперсные алмазы и материалы на их основе находят широкое применение в различных отраслях промышленности: в качестве компонента полировальных составов [1], смазочных масел [2, 3], элементов микроэлектроники [4—6], селективных адсорбентов и катализаторов [7, 8], носителей лекарственных средств [9, 10], композиционных материалов [11].

Для получения наноалмазов (в объемах, обеспечивающих текущие потребности рынка) наиболее распространен метод детонационного синтеза — используется энергия взрыва, высвобождающаяся при детонации в замкнутом объеме заряда углеродсодержащего взрывчатого вещества с отрицательным кислородным балансом [12—14]. Детонационная технология синтеза наноалмаза имеет ряд существенных недостатков, которые связаны с необходимостью изготовления дорогостоящих взрывных камер и не менее затратными и сложными химическими процессами извлечения наночастиц алмаза из сопутствующих продуктов, образующихся при детонации взрывчатого вещества.

Простым и наиболее эффективным способом получения наночастиц алмаза является метод, основанный на механическом диспергировании массивных природных или синтетических алмазов, объемы производства которых велики. Так, мировые объемы производства только недорогостоящих природных алмазов, непригодных по своим размерно-весовым и качественным характеристикам для огранки в бриллианты (ювелирные украшения), составляют десятки миллионов карат, не считая синтетические алмазы мелкой размерности, объем выпуска которых многократно превосходит уровень производства природных алмазов.

Как показывает анализ работ [12, 13], наноалмазы имеют сложную метастабильную структуру,

а их характеристики и свойства в первую очередь определяются методами их получения, способами химической очистки и модификации поверхности. Несмотря на большое количество публикаций по этой теме, большинство работ направлено на исследование структурного состояния и свойств наноалмазов детонационного синтеза. Практически отсутствуют работы, в которых рассматриваются особенности морфологических и структурных характеристик и свойств наноразмерных частиц алмаза, полученных «сверху вниз», т.е. измельчением массивных алмазов природного происхождения.

Цель настоящей работы — изучение особенностей морфологических и структурных характеристик первичных частиц и свойств нанопорошков алмаза, полученных двумя разными методами — механическим измельчением природного алмаза и детонационным синтезом.

Объекты и методика исследований

Нанопорошок природного алмазного сырья был изготовлен при помощи вибрационной мельницы, сочетающей высокую производительность с тонким и качественным помолом [15]. Внутренние стенки ее стального контейнера имеют твердосплавную футеровку из карбида вольфрама. В качестве мелющих элементов были использованы стальные шарики диаметрами от 6 до 11 мм. Соотношение масс мелющих стальных шариков и исходного сырья составляло 5 : 1. Исходным сырьем для получения нанопорошков служила фракция −40+0 мкм микропорошка природного алмаза, зерна которого прошли через плетеное сито с квадратными ячейками размером 40 мкм. Для эффективного отвода тепла, выделяющегося в процессе измельчения, применяли режим мокрого помола. Для этого в контейнер вибромельницы с загруженными исходным сырьем и мелющими шариками добавляли этиловый спирт.

Для очистки нанопорошков от неалмазных форм углерода (графитоподобных структур и сажи), металлических и других неорганических примесей, образующихся в результате измельчения исходного алмазного сырья, проводили их последовательную обработку в кипящих смесях кислот (HNO_3 с H_2SO_4 и HNO_3 с HCl), а затем раствором NaOH с последующей многократной промывкой дистиллированной водой. Для уменьшения потерь при замене химических реактивов и промывке водой нанопорошки осаждали путем центрифугирования с помощью лабораторной центрифуги марки «Jouan C3i» (Франция). Параметры центрифугирования — частоту вращения ротора и время — определяли опытным путем. Для разрушения агломератов наночастиц, равномерного распределения частиц перед центрифугированием и при очистке нанопорошка химическими реактивами и промывке водой применяли ультразвуковой диспергатор марки «Fritsch laborette 17» (Германия). Выход нанопорошка алмаза в сухом виде после измельчения, химической очистки и сушки составил 78—85 % от массы исходного микропорошка природного алмаза.

В качестве образца наноалмазов детонационного синтеза при проведении сравнительных исследований был выбран и использован ультрадисперсный алмазный порошок глубокой очистки марки УДА-С-ГО производства ФНПЦ «Алтай» (г. Бийск). Морфологические и структурные характеристики первичных частиц нанопорошков изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6480LV (Jeol, Япония), высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе «Titan 80-300» (FEI, США) с разрешающей способностью: STEM, HREM ~0,08 нм. Цифровую обработку ПЭМ-изображений (Фурье-преобразование, Фурье-фильтрацию, определение межплоскостных расстояний по FFT-спектрам) выполняли с помощью пакета программ GMS-2.3.2 (GATAN, США).

Приготовление образцов осуществлялось следующим образом. Сначала на поверхность медной сеточки-держателя прибора диаметром 3 мм с ячейками размерами 50—100 мкм наносили углеродную пленку толщиной 10—15 нм. Затем на поверхность пленки с помощью ультразвукового диспергатора напыляли капли предварительно приготовленной суспензии исследуемого нанопорошка в спирте. Фазовый состав и структурные параметры образцов порошков наноалмаза изучали на порошковом дифрактометре «ARL X'Tra» (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) при CuK_α-излучении (λ = = 1,541 Å). Рентгенодифракционные измерения проводили в интервале углов от 3 до 80° с шагом сканирования 0,02°. Обработку и качественный анализ данных измерений осуществляли с помощью программ «WinXRD» и «Crystallographica Search-Match». Измерения и анализ распределения размеров первичных частиц нанопорошков выполнены методом малоуглового рентгеновского рассе-

яния (МРР) на дифрактометре «Rigaku Ultima IV» (Япония), оснащенном модулем малоуглового рассеяния и специальным программным обеспечением «Nano Solver 3.1». Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов порошков наноалмаза исследовали с помощью рамановского спектрометра «Solar TII», входящего в состав измерительного комплекса «Интегра Спектра» (ЗАО NT-MDT, г. Зеленоград). Спектрометр оснащен микроскопом с объективом 100× с числовой апертурой NA = = 0,7, TV-камерой и охлаждаемым (–70 °С) CCD-детектором. Для возбуждения КР-спектров применялся He—Ne-лазер с длиной волны излучения 632,8 нм и мощностью 3 мВт. При регистрации спектров КР в спектрометре использовали дифракционную решетку с плотностью 600 штр./мм. Измерения КР-спектров образцов проводили в режиме накопления сигнала при комнатной температуре. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ (Брунауэра—Эммета—Теллера) по данным измерений низкотемпературной адсорбции молекул азота (77 K) при помощи прибора СОРБИ-MS (ЗАО «Мета», г. Новосибирск), снабженного стандартным образцом для калибровки ГСО 7912-2001 ($S_{уд}$ = 98,42 м^2/г), разработанным в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск). Плотность нанопорошков алмаза определяли пикнометрическим методом.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены основные характеристики алмазных нанопорошков, полученных измельчением природного алмаза (ПНА) и детонационным синтезом (ДНА). В дневном свете сухой нанопорошок ПНА имеет светло-серый цвет. Цвет сухого нанопорошка изучаемого образца ДНА марки УДА-С-ГО — коричневый. Пикнометрические плотности обоих нанопорошков значительно ниже теоретической плотности алмаза (3,5154 г/см^3) и плотности массивных природных кристаллов алмаза, которая, как известно, колеблется в интервале 3,30—3,60 г/см^3 в зависимости от содержания в них примесей [16].

На рис. 1 представлены фотографии порошков ПНА (*а*) и ДНА (*б*) и изображения первичных частиц ПНА (*в*) и ДНА (*г*), полученные высокоразрешающей ПЭМ в режиме светлого поля. Несмотря на то, что в процессе приготовления пробы для изучения ПЭМ при высыхании суспензии наночастицы обычно стремятся прилипать друг к другу, образуя агломераты и конгломераты, на рис. 1 можно четко выделить и различить контуры и огранку отдельных частиц порошка. Помимо отдельных частиц, наложенных друг на друга, на рис. 1, *в* в правом нижнем углу отчетливо виден агломерат из плотно слипшихся первичных частиц ПНА. Однако в приготовленных пробах всегда можно найти участки, в которых первичные частицы порошков расположены монослоем, как, например, на рис. 1, *г*, где такой участок в пробе ДНА обведен прямоугольником (Frame 33), что, как будет показано далее (см. рис. 6), позволяет исследовать тонкую (атомную) структуру кристаллов наноалмазов.

В целом анализ по двум проекциям, т.е. 2D-изображениям, полученным ПЭМ, позволяет заключить, что у кристаллов ПНА более широкий разброс как по размеру, так и по форме, чем у частиц ДНА. Более однородные по размеру и форме первичные частицы порошка ДНА в 2D-изображении имеют близкие размеры по двум главным осям, практически отсутствуют частицы вытянутых форм. Это дает основание утверждать, что их облик — изометрический, т.е. соотношения их размеров по трем главным осям близки. В случае частиц ПНА можно ожидать, что, поскольку алмаз обладает совершенной спайностью по плоскостям октаэдра (111) при измельчении под действием динамических нагрузок, оказываемых мелющими телами, его кристаллы будут преимущественно раскалываться по плоскостям, параллельным граням октаэдра, образуя осколки или отколы частиц пластинчатых форм. Расчеты коэффициента формы алмазных частиц по двум взаимно-перпендикулярным проекциям, полученным на основе анализа изображений ПЭМ и РЭМ, подтверждают, что первичные частицы ПНА имеют пластинчатую (чешуйчатую) форму (облик), т.е. их

Таблица 1. **Основные характеристики алмазных нанопорошков**

Порошок	Цвет	Пикнометрическая плотность, г/см^3	Удельная поверхность, м^2/г	Несгораемый остаток, %
ПНА	Светло-серый	3,05	33,4 ± 2,0	0,95
ДНА	Коричневый	2,95	338,6 ± 20,3	1,1

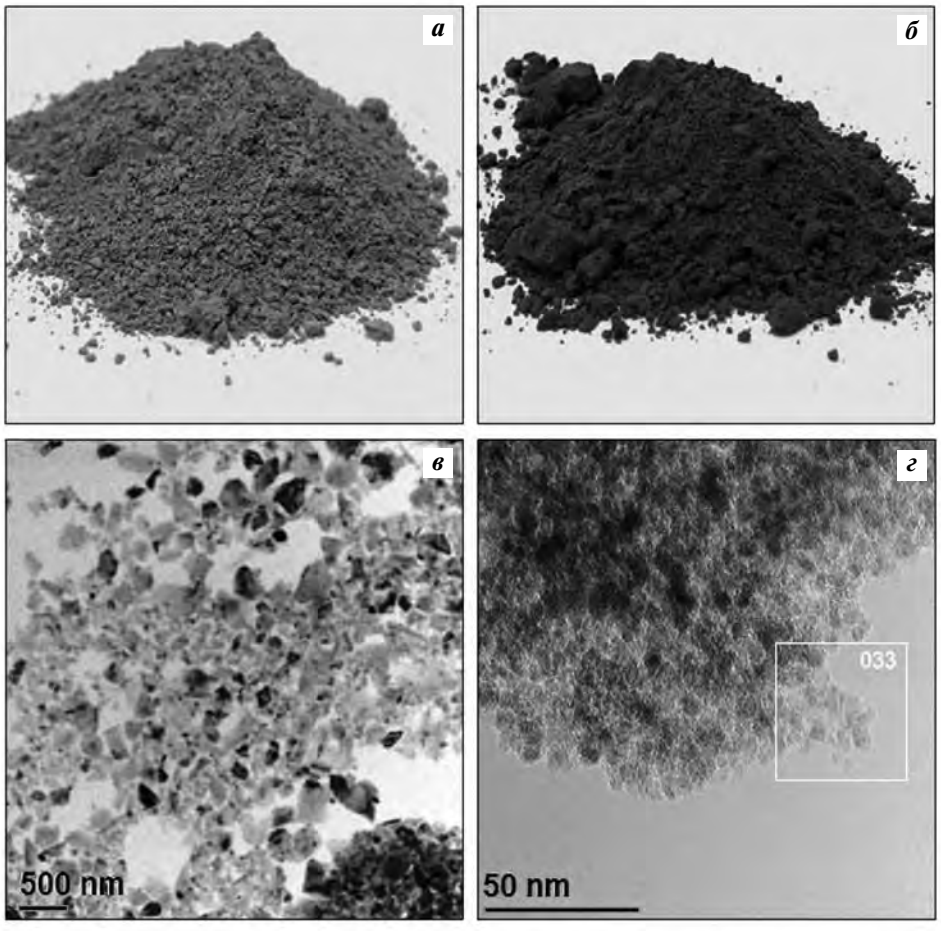

Рис. 1. Фотографии порошков ПНА (***а***) и ДНА (***б***) и изображения первичных частиц ПНА (***в***) и ДНА (***г***), полученные высокоразрешающей ПЭМ в режиме светлого поля

Таблица 2. **Классификация форм наночастиц ПНА и ДНА по двум взаимно-перпендикулярным проекциям по изображениям ПЭМ и РЭМ**

Порошок	Доля частиц, %		
	Изометрические	Промежуточные	Пластинчатые
ПНА	7	19	74
ДНА	84	16	–

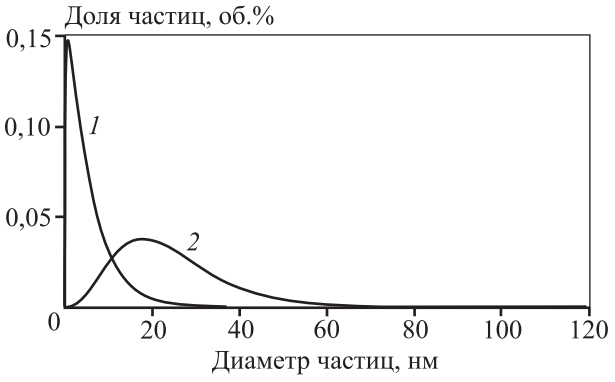

Рис. 2. Распределение частиц ДНА (***1***) и ПНА (***2***) по размерам, полученное методом МРР

размеры по двум главным осям существенно превышают размеры по третьей оси, которые лежат в интервале 1,5—40 нм (см. табл. 2).

На рис. 2 приведены графики распределения частиц ДНА и ПНА по размерам, полученные из спектров МРР, обработанных и построенных при помощи программы «Nano Solver 3.1». Видно, что кривые распределения частиц по размерам обоих образцов имеют ярко выраженную асимметрию и отличаются друг от друга. Средние размеры частиц ДНА и ПНА, определенные из этих кривых распределения, составляют, соответственно, ~5,6 и ~24 нм. Острый пик с узким основанием кривой распределения частиц ДНА подтверждает, что этот порошок состоит из близких или однородных

по размеру частиц наноалмазов, т.е. имеет монодисперсный состав частиц. Вид кривой распределения частиц ПНА, имеющей широкий асимметричный контур с пологим хвостом в области больших размеров, адекватно отражает и соответствует изображениям частиц ПНА, полученным просвечивающим электронным микроскопом.

На рис. 3 показаны 2D-изображения карты спектров комбинационного рассеяния, полученных при сканировании небольших квадратных участков 10×10 мкм поверхности образцов порошков ПНА и ДНА, и вид спектров КР в 4-х произвольно выбранных точках образцов, помеченных на 2D-картах цифрами. В табл. 3 приведены значения частот пиков *D*-, *G*- и G^1-линий для образцов ПНА и ДНА.

Как известно, спектр КР массивного природного кристалла алмаза, свободного от дефектов и механических напряжений, содержит одну узкую линию (так называемую *D*-линию) вблизи 1332 $см^{-1}$ с узкой полушириной до 2 $см^{-1}$, соответствующей частоте собственных колебаний атомов углерода в sp^3-состоянии, т.е. в решетке алмаза [17].

В отличие от массивного кристалла алмаза в спектрах КР частиц ПНА и ДНА помимо четко выраженных *D*-линий, относящихся к углероду с sp^3-гибридизацией и свидетельствующих об алмазных структурах их решеток, проявляются два широкополосных пика *G* и G^1, соответствующие линиям (модам) атомов углерода в sp^2-состоянии, т.е. находящихся в решетках графита. Пик *G*-моды является идентификационной линией углерода в sp^2-состоянии и наблюдается всегда в спектре КР

Таблица 3. **Значения частот ($см^{-1}$) *D*-, *G*-, и G^1-линий в спектре КР для образцов ПНА и ДНА**

Точки замера	*D*		*G*		G^1	
	ПНА	ДНА	ПНА	ДНА	ПНА	ДНА
1	1334	1362	1585	1597	2699	2764
2	1327	1360	1585	1592	2716	2752
3	1331	1352	1582	1582	2716	2755
4	1330	1328	1584	1583	2694	2752

образцов, содержащих графитовую фазу, независимо от ее дефектного и структурного состояний [18]. Пик G^1-моды графита, или по-другому называемый 2D-пик, вблизи 2700 $см^{-1}$ соответствует спектру КР второго порядка, который присутствует всегда наряду с *G*-модой в спектре КР любого вещества, содержащего углерод в sp^2-состоянии.

Известно, что в спектре КР менее упорядоченных и дефектных образцов графита наблюдается дополнительная линия, обозначаемая в научной литературе как *D*-пик графита (от слова disorder) [18]. Частота этой линии находится рядом с *D*-линией алмаза и составляет ~1350 $см^{-1}$, а ее полуширина, в зависимости от дефектности и структурного состояния образцов, может изменяться в широком интервале 30—150 $см^{-1}$, что при слабых уровнях сигнала КР и наложении на него фотолюминесцентного фона усложняет идентификацию *D*-линии алмаза. Как видно на рис. 3, *D*-пики графита (низко упорядоченного углерода в sp^2-состоянии) присутствуют в спектре КР образцов как ПНА, так и ДНА. В спектре КР образца ПНА

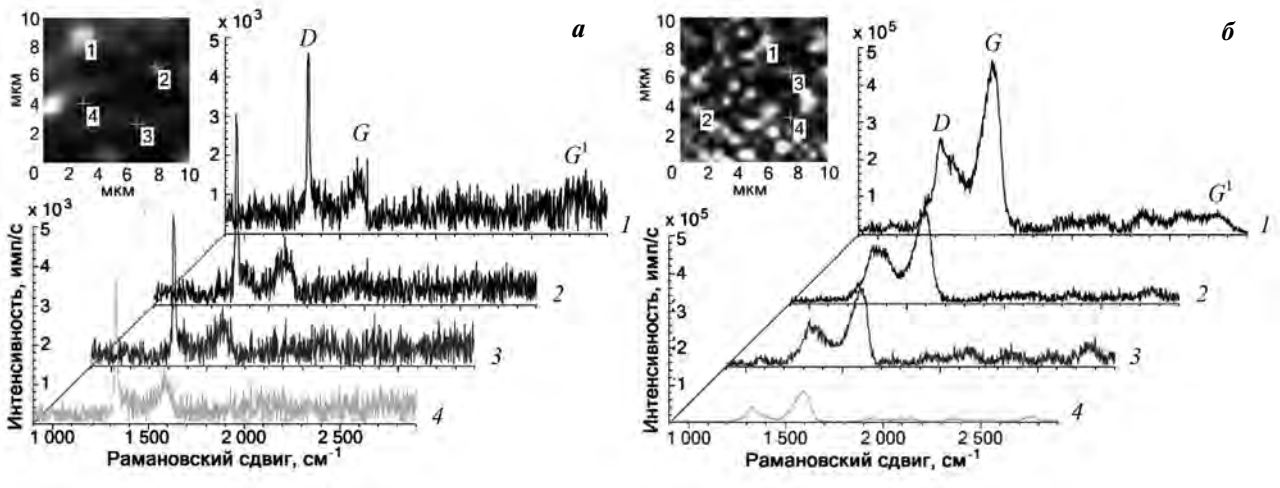

Рис. 3. Двумерные изображения карты спектров КР порошков ПНА (***а***) и ДНА (***б***) и вид спектров в 4-х произвольных точках, помеченных на карте цифрами

D-пик графита выглядит как широкополосное основание с полушириной до 90 $см^{-1}$, из которого выступает узкая интенсивная *D*-линия алмаза с полушириной ~14 $см^{-1}$, тогда как в спектре ДНА узкая *D*-линия алмаза едва заметна на фоне интенсивного широкополосного *D*-пика графита. Появление четко выраженных *D*-пиков графита в спектре КР исследуемых образцов, вероятно, обусловлено наличием у наночастиц алмаза оболочек со сложной структурой типа «onion-like carbon», на которой располагаются вкрапления графитоподобных фаз [19]. В модели нанокластера алмаза, предложенной в работе [19], предполагается, что примеси различной природы — такие, как атомы O, N, оксиды металлов и т.п., расположены на этой замкнутой оболочке, окружающей алмазное ядро, и содержатся в графитоподобной фазе. В процессе глубокой очистки от неалмазной фазы должно происходить последовательное удаление объемной графитоподобной фазы и примесей через образование каналов, рассекающих «onion-like carbon»-оболочку вплоть до алмазного ядра. В работах [19, 20] при изучении спектров КР наноалмазов детонационного синтеза с различными средними размерами наночастиц выяснено, что интенсивность *D*-линий алмаза падает с уменьшением среднего размера наночастиц, что хорошо согласуется с результатами, приведенными на рис. 2 и в табл. 4. В [19, 20] показано, что *D*-пик алмаза в спектре КР образцов порошка ДНА практически «исчезает» на фоне широкополосных *D*-пика углерода в sp^2-состоянии и фотолюминесцентной полосы при среднем размере наночастиц алмаза ~5 нм. Хотя, как видно из рис. 2, в образце ДНА при обработке сигналов КР, предусматривающей вычитание широкополосного фона, *D*-пик алмаза четко проявляется. Несмотря на это, присутствие в спектрах отдельных полос фотолюминесценции в спектрах КР обоих образцов дает основание предположить наличие у частиц ПНА и ДНА многочисленных внутренних дефектов различной природы [18, 20, 21].

На рис. 4 показаны дифрактограммы образцов порошков ПНА и ДНА. Видно, что в анализируемом интервале угла сканирования помимо едва заметных линий при углах 2θ, незначительно превышающих 26°, дифракционные спектры обоих порошков ПНА и ДНА содержат по две линии, соответствующие дифракции рентгеновского излучения на плоскостях (111) и (220) кристаллической решетки алмаза. Слабые линии в спектре при углах 2θ ~26,44° и 26,56° свидетельствуют о дифракции рентгеновского излучения на плоскости (0002) решетки графита [19, 22, 23]. Соотношение интегральных интенсивностей линий алмаза (111) и графита (0002) в образце ПНА равно $I_{111}/I_{0002} \approx$ ≈ 26/1, что соответствует содержанию графитовой фазы в ПНА-порошке 3,7 мас.%. Доля графитовой фазы в порошке ДНА составляет ~1,5 мас.%. В спектре ПНА пики линий алмаза наблюдаются при 2θ = 43,89° и 75,25°, тогда как пики этих линий в спектре ДНА имеют место при 2θ = 43,62° и 75,21°. Отношение сигнал/шум в дифракционном спектре порошка ПНА значительно больше, чем у ДНА. Отношение интенсивностей дифракционных линий I_{111}/I_{220} для ПНА и ДНА составляют, соответственно, 4,45 : 1 и 4,17 : 1.

Как видно на рис. 4, дифракционные линии алмаза обоих порошков имеют уширения, причем угловое уширение линий в спектре ДНА заметно больше, чем у линий ПНА. Как известно, уширение дифракционных линий может быть обусловлено малыми размерами частиц порошка и микронапряжениями 2-го рода. Однако вклад последних в случае наноалмазов может быть незначительным,

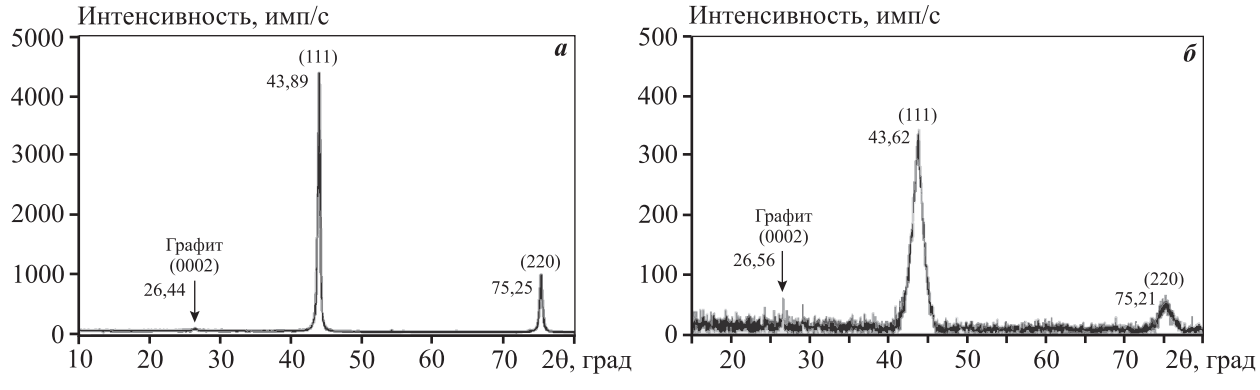

Рис. 4. Дифрактограммы порошков ПНА (***а***) и ДНА (***б***)

поскольку любые микронапряжения в кристалле, вызванные тепловым или механическим воздействиями, эффективно релаксациируют благодаря сочетанию высокого модуля упругости алмаза с наноразмерным масштабом его частиц. Поэтому основной вклад в уширение линий в дифракционном спектре вносит малый размер кристалликов наноалмаза, так что при расчете размера области когерентного рассеяния (ОКР) можно использовать упрощенную формулу $D_{ОКР} = \lambda/(\beta\cos\theta)$. В табл. 4 приведены сравнительные значения углов сканирования (2θ), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), физического уширения (β) и параметров решетки (a) нанокристаллов ПНА и ДНА, полученные из анализа их дифракционных спектров. Межплоскостные расстояния решеток для кристаллов ПНА и ДНА рассчитывались по формуле Вульфа—Брэгга: $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$. Для сравнения в табл. 4 также представлены структурные параметры массивного кристалла алмаза из кристаллографической и кристаллохимической базы данных для минералов и их структурных аналогов Института экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка).

Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 4, позволяет отметить следующее. Положения пиков дифракционных линий (111) и (220) образцов ПНА и ДНА имеют незначительное угловое смещение относительно друг друга и по отношению к положению линии массивного кристалла алмаза. При этом межплоскостные расстояния, а следовательно, и параметр решетки частиц ДНА чуть больше, чем у образца ПНА. В свою очередь, параметр решетки ПНА также чуть больше, чем у массивного кристалла алмаза. Эти данные свидетельствуют о незначительном увеличении межатомных расстояний, а следовательно, и параметров кристаллической решетки нанодисперсных частиц алмаза по сравнению с массивным кристаллом алмаза и экспериментально подтверждают расчеты, представленные в работе [24]. Незначительное превышение параметра решетки нанокристаллов ДНА по сравнению с массивным кристаллом алмаза также отмечалось в работах [23, 25]. Можно предположить, что частичный вклад в наблюдаемое снижение пикнометрической плотности порошков ПНА и ДНА по сравнению с плотностью массивных кристаллов алмаза (см. табл. 1) помимо прочих факторов, вероятно, вносит эффект увеличения межатомных расстояний в решетках нанодисперсных кристаллах алмаза.

Анализ профиля дифракционных линий и зависимости уширения линий (β) от угла (2θ) позволяет оценить характерную область когерентного рассеяния, по сути соответствующую размеру первичных частиц в образцах ПНА и ДНА. В табл. 5

Таблица 4. **Значения углов (2θ), межплоскостных расстояний (d_{hkl}), физического уширения (β) и параметров решетки (a) для массивного кристалла алмаза, кристалликов ПНА и ДНА**

Образец	Индекс Миллера	d_{hkl}, Å	2θ, град	a, Å	β, град
Массивный кристалл алмаза	(111)	2,059	43,93	3,567	–
	(220)	1,261	75,29		
ПНА	(111)	2,061	43,89	3,569±0,001	0,37
	(220)	1,262	43,62		0,38
ДНА	(111)	2,073	43,62	3,581±0,009	1,84
	(220)	1,262	75,21		2,05

Таблица 5. **Размеры первичных частиц (кристаллов) ПНА и ДНА, определенные методами РФА (ОКР) и МРР, а также их оценка по данным измерений удельной поверхности и пикнометрической плотности порошков**

Образец порошка	D, нм по методу РФА (ОКР)	D, нм по методу МРР	D^*, нм по эвристической формуле	
			$k = 2$ (пластинчатая форма)	$k = 6$ (форма сферы или куба)
ПНА	25,9±1,7	24,0	19,6	–
ДНА	5,0±0,3	5,6	–	6,0

Примечание. $D^* = k/(\rho S_{уд})$, где k – коэффициент, учитывающий форму частиц; ρ и $S_{уд}$ – соответственно пикнометрическая плотность и удельная поверхность порошков ПНА и ДНА (см. табл. 1).

приведены средние значения размеров кристаллов ПНА и ДНА, определенные методами РФА (ОКР) и МРР, и их оценка по эвристической формуле, связывающей средний размер частиц порошка с их формой, плотностью и удельной поверхностью.

Как следует из табл. 4, три различных метода определения размера первичных частиц нанопорошков ПНА и ДНА, основанные на разных физических эффектах, дают удовлетворительно согласующиеся между собой результаты, что свидетельствует о достоверности оценки размеров первичных наночастиц. Кроме того, эти данные хорошо согласуются с размерами наночастиц, измеренными на их прямых изображениях, полученных при помощи высокоразрешающей ПЭМ.

Метод высокоразрешающей ПЭМ не только позволяет изучать морфологический и гранулометрический составы нанодисперсных частиц, но и, при соответствующей подготовке пробы (слайсов) исследуемого образца, требующей доведения ее толщины до менее 100 нм, а также равномерного и монослойного расположения наночастиц, обеспечивает изучение атомной структуры и дефектов кристаллической решетки нанодисперсных объектов. На рис. 5 показаны светлопольные изображения нанокристаллов ПНА и ДНА, полученные посредством высокоразрешающей ПЭМ, где четко видны и различаются ряды атомных плоскостей многих из них, а также дефекты их кристаллических решеток. В обоих случаях скопления нанодисперсных частиц, наложенных друг на друга, затрудняют получение качественных картинок, тем не менее в периферийных областях исследуемых проб, где наночастицы расположены монослоем, изображения позволяют рассматривать и изучать тонкую структуру нанокристаллов. В светлопольном изображении ряды атомных плоскостей углерода в решетке алмаза видны в виде темных полос, а светлым полосам соответствуют пустые промежутки между рядами (плоскостями) атомов углерода. Качественные ПЭМ-изображения дают возможность определить межплоскостные расстояния нанодисперсных кристаллов, их пространственную ориентацию в решетке, выявить и идентифицировать наличие тех или иных дефектов в их решетках. На рис. 5 цифрами обозначены нанокристаллы, для которых в табл. 6 приведены межплоскостные расстояния, количество атомных плоскостей и индексы Миллера. Заметим, что значения d_{hkl} отдельных нанокристаллов ПНА и ДНА, определенные по их ПЭМ-изображениям, хорошо согласуются с данными, полученными методом рентгеноструктурного фазового анализа (см. табл. 4).

Проблеме изучения тонкой структуры нанодисперсных алмазов посвящено огромное количество работ (например, [13, 25—30]), однако в большинстве из них исследуются наноалмазы детонационного синтеза. В ряде работ рассматриваются особенности структуры нанокластеров алмаза статического [21] и лазерного синтеза [6, 23], а также наночастиц алмаза, обнаруженных в метео-

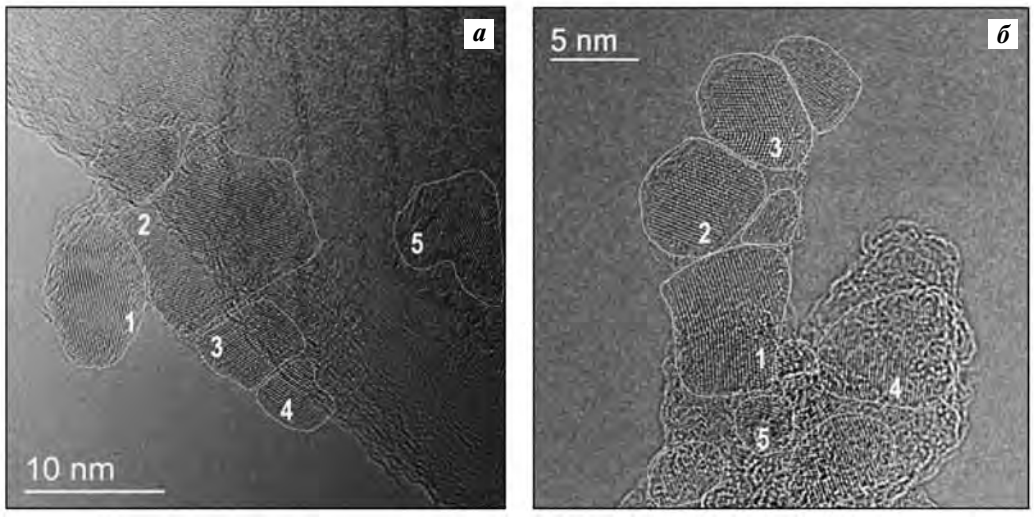

Рис. 5. Изображения тонкой структуры частиц ПНА (***а***) и ДНА (***б***), полученные с помощью высокоразрешающей ПЭМ

Цифрами обозначены нанокристаллы, для которых определены (см. табл. 6) межплоскостные расстояния, количество атомных плоскостей и их кристаллографическая ориентация (индексы Миллера)

ритах [31]. Однако отсутствуют работы, посвященные изучению тонкой структуры нанодисперсных алмазов, полученных простым и наиболее эффективным методом — измельчением массивных кристаллов природных алмазов.

Анализ работ [13, 26—30] свидетельствует, что структура алмазного ядра наночастиц ДНА определена неоднозначно. Так, в [26, 27] сообщается, что в структуре монокристаллического алмазного ядра ДНА отсутствуют дефекты, деформирована только поверхностная оболочка. В [28—30] показано, что частицы ДНА являются достаточно совершенными монокристаллами, однако некоторые из них содержат дефекты упаковки и субзерна с границами кручения, причем границы монокристаллов не идеальны, имеются моноатомные ступеньки.

На рис. 6 представлены изображения высокого разрешения атомной структуры двух нанокристаллов, соответственно ПНА и ДНА, обозначенных цифрами *1* и *2* на рис. 5. На обоих изображениях четко разрешены и видны ряды атомных плоскостей (111), являющихся составными элементами системы из атомных плоскостей, формирующих совершенную кристаллическую решетку алмаза, относящихся к кубической сингонии. Видно, что нанокристаллы алмаза окружены оболочками, состоящими в основном из углерода с sp^2-гибридизацией, что подтверждается КР-спектрами (см. рис. 3). Такие оболочки, располагаясь по границам частиц, служат в качестве химически активных матриц, связующих соседние нанокристаллы алмаза. На рис. 6 стыки или границы между соседними алмазными частицами помечены жирными стрелками; пунктирными линиями выделены оболочки — скопления низкоупорядоченных форм углерода, расположенные на поверхности наночастиц, перпендикулярной к атомным плоскостям (111). В работах [19, 32] показано, что такие оболочки содержат примеси в виде атомов различных элементов

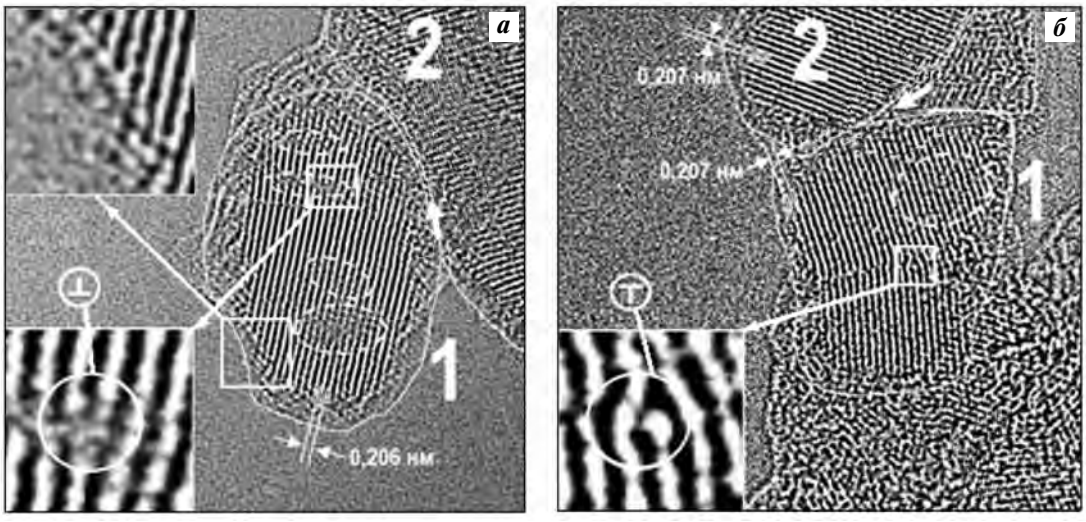

Рис. 6. Изображения высокого разрешения атомной структуры пары примыкающих друг к другу нанокристаллов ПНА (***а***) и ДНА (***б***), обозначенных цифрами *1* и *2* на рис. 5

Таблица 6. **Межплоскостные расстояния (d_{hkl}), количество атомных плоскостей и их пространственное расположение в решетке нанокристаллов ПНА и ДНА, приведенных на рис. 5**

Порядковый номер кристалла	ПНА			ДНА		
	d_{hkl}, Å	Количество атомных плоскостей	Индекс Миллера	d_{hkl}, Å	Количество атомных плоскостей	Индекс Миллера
1	2,062	26	(111)	2,073	28	(111)
2		57	(111)		26	(111)
3		21	(111)		21	(111)
4		17	(111)		29	(111)
5		27	(111)	1,262	15	(220)

и функциональных групп, которые и определяют химические, электронные свойства поверхности наночастиц алмаза.

Изучение и анализ большого количества (по 40 и более отдельных снимков частиц ПНА и ДНА) изображений высокого разрешения наночастиц, аналогичных тем, что представлены на рис. 6, позволяют заключить, что нанокристаллы как ПНА, так и ДНА содержат различные дефекты в их кристаллических структурах. При этом наиболее часто наблюдаются дефекты упаковки, что согласуется с результатами работ [29, 30]. В первую очередь, это дислокации и точечные дефекты. Очевидно, что в процессе измельчения массивных монокристаллов природного алмаза, при раскалывании монокристалла на мелкие осколки и отколы часть дефектов — такие, как примесные атомы или макровключения сопутствующих алмазу минералов (например, оливина, образований из низкоупорядоченных форм углерода и т.п.), выводятся и отсутствуют в нанокристаллах ПНА. Однако очевидно и то, что интенсивные механические воздействия сопровождаются появлением линейных дефектов упаковки в их осколках — нанокристаллах. На рис. 6 в нижних левых углах изображений частиц ПНА и ДНА вставлены увеличенные изображения краевых дислокаций, обнаруженных в их кристаллах. На разломах граней нанокристаллов ПНА, параллельных плоскости рисунка, имеются моноатомные ступеньки, что хорошо видно в верхней вставке — увеличенном изображении на рис. 6, *а*. Вследствие того, что на каждой атомной ступеньке располагаются неупорядоченные атомы углерода, оболочки вокруг нанокристаллов на изображениях визуально утолщены.

Заключение

Изучены особенности морфологических и структурных характеристик частиц нанопорошков, полученных измельчением массивного природного алмаза и методом детонационного синтеза. Комплексом современных высокоразрешающих методов ПЭМ и РЭМ показано, что в отличие от нанопорошка детонационного синтеза, состоящего из близких по размеру наночастиц изометрических форм, частицы природного нанопорошка имеют преимущественно пластинчатую форму и широкий разброс по размерам.

Методами рентгеноструктурного фазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что структура наноалмаза, полученного из природного алмаза, аналогична строению наноалмаза детонационного синтеза. Первичная частица природного нанопорошка, так же как и наноалмаз детонационного синтеза, состоит из алмазного ядра, имеющего кубическую кристаллическую решетку, и оболочки со сложной структурой, содержащей в основном неалмазные формы углерода с sp^2-гибридизацией. Результаты оценки среднего размера частиц нанопорошков, полученные тремя методами, включая метод БЭТ, удовлетворительно согласуются между собой. Средний размер наночастиц порошка природного происхождения составляет ~24 нм, а наноалмазов детонационного синтеза марки УДА-С-ГО производства ФНПЦ «Алтай» — близок к 5,6 нм. Установлено незначительное, но заметное увеличение межатомных расстояний в нанокристаллах алмаза по сравнению с массивными кристаллами алмаза. Выявлено, что наиболее часто встречающимися дефектами в нанокристаллах ПНА и ДНА являются дислокации и точечные дефекты.

Литература/References

1. *Yongwei Zhu, Zhijing Feng, Baichun Wang, Xianyang Xu.* Dispersion of nanodiamond and ultra-fine polishing of quartz wafer. *China Particuology.* 2004. Vol. 2. No. 4. P. 153—156.
2. *Acharya B., Avva K.S., Thapa B., Pardue T.N., Krim J.* Synergistic effect of nanodiamond and phosphate ester anti-wear additive blends. *Lubricants.* 2018. Vol. 6. No. 2. P. 56—70. DOI: doi.org/10.3390/lubricants6020056.
3. *Raina A., Anand A.* Tribological investigation of diamond nanoparticles for steel/steel contacts in boundary lubrication regime. *Appl. Nanosci.* 2017. Vol. 7. No. 7. P. 371—388. DOI: doi.org/10.1007/s13204-017-0590-y.
4. *Zhang Y., Choi J.R., Park S.-J.* Thermal conductivity and thermo-physical properties of nanodiamond-attached exfoliated hexagonal boron nitride/epoxy nanocomposites for microelectronics. *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufact.* 2017. Vol. 101. P. 227—236. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.06.019.
5. *Afandi A., Howkins A., Boyd I., Jackman R.* Nanodiamonds for device applications: An investigation of the properties of boron-doped detonation nanodiamonds. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. No. 1. P. 1—10. DOI: doi.org/10.1038/s41598-018-21670-w.
6. *Hsu S-H., Kang W.P., Davidson J.L., Huang J.H., Kerns D.V. Jr.* Nanodiamond vacuum field emission integrated differential amplifier. *IEEE Trans. Electron Devices.* 2013.

Vol. 60. No. 1. P. 487—493. DOI: doi.org/10.1109/TED.2012.2228485.

7. *Тверитинова Е.А., Житнев Ю.Н., Кулакова И.И., Маслаков К.И., Нестерова Е.А., Харланов А.Н., Иванов А.С., Савилов С.В., Лунин В.В.* Влияние структуры и свойств поверхности на каталитическую активность наноалмаза в конверсии 1,2-дихлорэтана. *Журн. физ. химии*. 2015. Т. 89. No. 4. С. 680—687.
Tveritinova E.A., Zhitnev Yu.N, Kulakova I.I., Maslakov K.I., Nesterova E.A., Kharlanov A.N., Ivanov A.S., Savilov S.V., Lunin V.V. Effect of structure and surface properties on the catalytic activity of nanodiamond in the conversion of 1,2-dichloroethane. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 89. No. 4. P. 680—687 (In Russ.)
DOI: doi.org/10.1134/S0036024415040251.
8. *Lin Y., Sun X., Su D., Centi G., Perathoner S.* Catalysis by hybrid sp^2/sp^3 nanodiamonds and their role in the design of advanced nanocarbon materials. *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. No. 22. P. 8438—8473. DOI: doi.org/10.1039/C8CS00684A.
9. *Яковлев Р.Ю., Соломатин А.С., Леонидов Н.Б., Кулакова И.И., Лисичкин Г.В.* Детонационный наноалмаз — перспективный носитель для создания систем доставки лекарственных веществ. *Росс. хим. журн.* 2012. Т. 56. No. 3—4. С. 114—125.
Yakovlev R.Yu., Solomatin A.S., Leonidov N.B., Kulakova I.I., Lisichkin G.V. Detonation nanodiamond — a perspective carrier for drug delivery systems. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. No. 2. P. 379—390. DOI: doi.org/10.1134/S1070363214020406.
10. *Schrand A.M., Dai L., Schlager J.J., Hussain S.M., Osawa E.* Differential biocompatibility of carbon nanotubes and nanodiamonds. *Diam. Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. No. 12. P. 2118—2123.
11. *Zhao X., Wang T., Li Y., Huang L., Handschuh-Wang S.* Polydimethylsiloxane/nanodiamond composite sponge for enhanced mechanical or wettability performance. *Polymers*. 2019. Vol. 11. No. 6. P. 948—960. DOI: doi.org/10.3390/polym11060948.
12. *Верещагин А.Л.* Строение и реакционная способность детонационных алмазов. *Южно-сиб. науч. вестн.* 2017. No. 2 (18). С. 24—30.
Vereshchagin A.L. Structure and reactivity of detonation diamonds. *Yuzhno-sibirskii nauchnyi vestnik*. 2017. No. 2 (18). P. 24—30 (In Russ.).
13. *Долматов В.Ю., Веретенникова М.В., Марчуков В.А., Сущев В.Г.* Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов. *Физика тв. тела.* 2004. Т. 46. No. 4. С. 596—600.
Dolmatov V.Yu., Veretennikova M.V., Marchukov V.A., Sushchev V.G. Currently available methods of industrial nanodiamond synthesis. *Phys. Solid State.* 2004. Vol. 46. No. 4. P. 611—615.
14. *Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А.* Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Ч. 1. Синтез и свойства. *Сверхтвердые материалы.* 2002. No. 3. С. 3—18.
Sakovich G.V., Komarov V.F., Petrov E.A. Synthesis, properties, application and production of nanoscale synthetic diamonds. Pt. 1. Synthesis and properties. *Sverkhtverdye materialy.* 2002. No. 3. P. 3—18 (In Russ.).
15. *Шарин П.П., Лебедев М.П., Яковлева С.П., Винокуров Г.Г., Стручков Н.Ф., Кузьмин С.А.* Получение ультрадисперсных порошков природных алмазов и исследование их свойств. *Персп. материалы*. 2014. No. 4. С. 58—63.
Sharin P.P., Lebedev M.P., Yakovleva S.P., Vinokurov G.G., Struchkov N.F., Kuz'min S.A. Obtaining of natural diamonds ultra-dispersed powders and analysis of their properties. *Perspektivnye materialy.* 2014. No. 4. P. 58—63 (In Russ.).
16. *Орлов Ю.Л.* Минералогия алмаза. Изд. 2-е. М.: Наука, 1984.
Orlov Yu.L. Diamond mineralogy. Moscow: Nauka, 1984 (In Russ.).
17. *Миков С.Н., Иго А.В., Горелик В.С.* Комбинационное рассеяние света на алмазных квантовых точках в матрице бромистого калия. *Физика тв. тела.* 1995. Т. 37. No. 10. С. 3033—3038.
Mikov S.N., Igo A.V., Gorelik V.S. Raman scattering at diamond quantum dots in a potassium bromide matrix. *Phys. Solid State.* 1995. Vol. 37. No. 10. P. 1619—1624.
18. *Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н.* Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии. *Росс. хим. журн*. 2006. Т. 1. No. 1. С. 83—91.
Bukalov S.S., Mikhalitzjn L.A., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Novikov Yu.N. Investigation of the structure of graphite and some other sp^2 carbon materials by means of micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Russ. Chem. J.* 2006. Vol. 50. P. 83—91.
19. *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И.* Структура алмазного нанокластера. *Физика тв. тела.* 1999. Т. 41. No. 4. С. 740—743.
Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya., Siklitskii V.I. The structure of diamond nanoclusters. *Phys. Solid State.* 1999. Vol. 41. No. 4. P. 668—671. DOI: doi.org/10.1134/1.1130846.
20. *Chung P.-H., Perevedentseva E., Cheng C.-L.* The particle size-dependent photoluminescence of nano-

diamonds. *Surf. Sci.* 2007. Vol. 601. No. 18. P. 3866—3870.

21. *Михеев К.Г., Шендерова О.А., Когай В.Я., Могилева Т.Н., Михеев Г.М.* Раман-спектры наноалмазов детонационного и статического синтеза и влияние лазерного воздействия на их спектры люминесценции. *Хим. физика и мезоскопия.* 2017. Т. 19. No. 3. С. 396—406.
Mikheev K.G., Shenderova O.A., Kogai V.Ya., Mogileva T.N., Mikheev G.M. Raman spectra of nanodiamonds of detonation and high pressure high temperature synthesis and the effect of laser action on their luminescence spectra. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya.* 2017. Vol. 19. No. 3. P. 396—406 (In Russ.).
22. *Шарков М.Д., Бойко М.Е., Ивашевская С.Н., Конников С.Г.* Характеризация структуры ультрадисперсного алмаза с помощью методов рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. *Физика тв. тела.* 2014. Т. 56. No. 11. С. 2265—2268.
Sharkov M.D., Boiko M.E., Ivashevskaya S.N., Konnikov S.G. Characterization of the structure of ultradispersed diamond using X-ray diffractometry and small-angle X-ray scattering. *Phys. Solid State.* 2014. Vol. 56. No. 11. P. 2343—2347. DOI: doi.org/10.1134/S1063783414110250.
23. *Байдакова М.В., Кукушкина Ю.А., Ситникова А.А., Яговкина М.А., Кириленко Д.А., Соколов В.В., Шестаков М.С., Вуль А.Я., Zousman B., Levinson O.* Структура наноалмазов, полученных методом лазерного синтеза. *Физика твердого тела.* 2013. Т. 55. No. 8. С.1633—1639.
Baidakova M.V., Kukushkina Yu.A., Sitnikova A.A., Yagovkina M.A., Kirilenko D.A., Sokolov V.V., Shestakov M.S., Vul' A.Ya., Zousman B., Levinson O. Structure of nanodiamonds prepared by laser synthesis. *Phys. Solid State*. 2013. Vol. 55. No. 8. P. 1747—1753. DOI: doi.org/10.1134/S1063783413080027.
24. *Яловега Г.Э., Солдатов М.А., Солдатов А.В.* Электронная и локальная структура свободных кластеров алмаза как функция размера кластера. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2009. No. 7. С. 80—83.
Yalovega G.E., Soldatov M.A., Soldatov A.V. Electronic and local structure of free diamond clusters as a function of cluster size. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya.* 2009. No. 7. P. 80—83 (In Russ.).
25. *Байтингер Е.М., Беленков Е.А., Брежинская М.М., Грешняков В.А.* Особенности строения детонационных наноалмазов по результатам электронно-микроскопических исследований. *Физика тв. тела.* 2012. Т. 54. No. 8. С. 1606—1613.
Baitinger E.M., Belenkov E.A., Brezhinskaya M.M., Greshnyakov V.A. Specific features of the structure of detonation nanodiamonds from results of electron microscopy investigations. *Phys. Solid State.* 2012. Vol. 54. No. 8. P. 1715—1722. DOI: doi.org/10.1134/S1063783412080057.
26. *Гусев М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.А., Валлиулова З.Х.* Исследования ультрадисперсных алмазных паст. *Изв. РАН. Сер. физическая.* 1994. Т. 56. No. 1. С. 191—194.
Gusev M.B., Babaev V.G., Khvostov V.A., Valliulova Z.Kh. Research ultra dispersed diamond pastes. *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya.* 1994. Vol. 56. No. 1. P. 191—194 (In Russ.).
27. *Богатырева Г.П., Созин Ю.И., Олейник Н.А.* Структура, субструктура, фазовый состав ультрадисперсных алмазов АДС и УДА. *Сверхтв. материалы.* 1998. No. 4. С. 5—10.
Bogatyreva G.P., Sozin Yu.I., Oleinik N.A. Structure, substructure, phase composition of ultra dispersed diamonds of dynamic and detonation synthesis. *Sverkhtverdye materialy.* 1998. No. 4. P. 5—10 (In Russ.).
28. *Osswald S., Yuchin G., Mochalin V., Kucheyev S.O., Gogotsi Y.* Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air. *J. Am. Chem. Soc*. 2006. Vol. 128. No. 35. P. 11635—11642.
29. *Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.И., Черков А.Г.* Атомная структура нанокристаллов детонационного алмаза. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения.* 2012. Т. 9. No. 4. С. 521—526.
Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.I., Cherkov A.G. Atomic structure of detonation diamond nanocrystals. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya*. 2012. Vol. 9. No. 4. P. 521—526 (In Russ.).
30. *Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.В., Богданов Д.Г.* Примесная подсистема детонационного наноалмаза. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения*. 2013. Т. 10. No. 4. С. 487—492.
Plotnikov V.A., Dem'yanov B.F., Makarov S.V., Bogdanov D.G. Impurity detonation nanodiamond subsystem. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya.* 2013. Vol. 10. No. 4. P. 487—492 (In Russ.).
31. *Nemeth P., Garvie L.A.J., Buseck P.R.* Twinning of cubic diamond explains reported nanodiamond polymorphs. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. No. 1. P. 1—8. DOI: dx.doi.org/10.1038/srep18381.
32. *Petit T., Puskar L.* FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diam. Relat. Mater.* 2018. No. 89. P. 52—66. DOI: doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005.