



Impact of structural changes in nanocrystals upon mechanical properties of HPHT sintered nanodiamond

D. G. Bogdanov^{†,1}, V. A. Plotnikov¹, S. V. Makarov¹, A. S. Bogdanov¹,
A. P. Yelisseev², A. A. Chepurov², E. I. Zhimulev²

[†]bogdanov.d.g@mail.ru

¹Altai State University, Barnaul, 656049, Russia

²V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia

The paper presents the results of studies on mechanical and structural properties of detonation nanodiamonds obtained by HPHT (high-pressure high-temperature) annealing within a wide temperature range. The experiments were carried out using a high-pressure "split-sphere" type apparatus (BARS) under 5 GPa and at 1100–1500°C. It is established that the thermobaric treatment allows the production of strong composites with the local hardness up to 15 GPa. It is shown that the average value of microhardness increases with the sintering temperature. The temperature increase from 1100 to 1500°C results in an enhancement of the average value of microhardness from 8.8 to 12.2 GPa. The obtained materials are structurally inhomogeneous, regions of higher hardness are located in the central part of the samples. However, when the sintering temperature increases, dispersion of the microhardness decreases from 6.4 to 1.4 GPa which is caused by an improvement of the structural homogeneity of the composite with an increase in temperature. The thermobaric effect results in the growth of cores of diamond nanocrystals from 4.2 to 6.9 nm in samples obtained at 1500°C. It is highly probable that this growth occurs as a result of embedding of non-diamond phase carbon into the diamond core lattice during thermobaric sintering. This conclusion is made on the basis of X-ray data analysis. The specific feature of transformation of detonation nanodiamond shells consists in a simultaneous occurrence of two processes — desorption of volatile impure compounds and formation of a newly-formed diamond phase or ordered graphite around diamond cores. This effect results in the formation of open fragments of diamond cores capable of contacting with neighboring nanodiamond crystals thus binding diamond grains into a composite. Sintering temperature is an essential factor that affects the nanocrystal size as well as the mechanical properties and homogeneity of the composite.

Keywords: detonation nanodiamond, thermobaric sintering, consolidation of nanocrystals, microhardness, X-ray structural analysis.

УДК: 536.46:539.91

Влияние структурных изменений нанокристаллов на механические свойства HPHT спеченного детонационного наноалмаза

Богданов Д.Г.^{†,1}, Плотников В. А.¹, Макаров С. В.¹, Богданов А. С.¹,
Елисеев А. П.², Чепуров А. А.², Жимулев Е. И.²

¹Алтайский государственный университет, Барнаул, 656049, Россия

²Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

В работе представлены результаты исследования механических и структурных особенностей детонационных наноалмазов после HPHT (высокое давление высокая температура) отжига в широком интервале температур. Эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) при 5 ГПа и 1100–1500°C. Было установлено, что термобарическое воздействие позволяет получить прочные композиты, локальная твердость которых достигает 15 ГПа. Показано, что среднее значение микротвердости растет при увеличении температуры спекания. Так, например, повышение температуры от 1100 до 1500 °C сопровождается ростом среднего значения

микротвердости от 8.8 до 12.2 ГПа. Полученные материалы неоднородны по своей структуре, области с более высокой твердостью сосредоточены в центральной части образцов. Однако, при увеличении температуры спекания величина дисперсии микротвердости уменьшается от 6.4 до 1.4 ГПа, что является следствием повышения структурной однородности в объеме композита при возрастании температуры отжига. Термобарическое воздействие приводит к росту ядер нанокристаллов алмаза с 4.2 до 6.9 нм в образцах, полученных при 1500°C. Вероятнее всего, рост может быть осуществлен за счет углерода неалмазной фазы, который встраивается в решетку алмазного ядра в условиях термобарического спекания. Этот вывод следует из анализа рентгеновских данных. Особенностью преобразования оболочек детонационного наноалмаза является одновременность процессов десорбции летучих примесных соединений и формирования вокруг алмазных ядер как новообразованной алмазной фазы, так и упорядоченного графита. Этот эффект приводит к образованию открытых участков алмазного ядра, способных контактировать с соседними кристаллами наноалмаза при спекании композита и образовывать алмазный каркас. Размер нанокристаллов, а также механические свойства и степень связности (однородности композита) существенным образом зависит от температуры спекания.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, термобарическое спекание, консолидация нанокристаллов, микротвердость, рентгеноструктурный анализ.

1. Введение

Интерес к наноматериалам связан с возможностью существенного изменения свойств материалов при переходе в нанокристаллическое состояние. Было обнаружено значительное повышение прочностных характеристик и уменьшение пластичности в материалах при уменьшении размеров кристаллов до десятков нанометров. Увеличение твердости и прочности с уменьшением размера зерна характерно практически для всех кристаллов [1]. Так, в работах [1, 2] показано, что наноструктурные Cu, Pd, Fe с размером зерна равным 5 нм имеют значения твердости в 2–5 раз выше, чем у образцов с обычным размером кристаллов. Можно ожидать, что использование нанопорошков для создания композиционных материалов в перспективе позволит получить композиты с высокими физико-механическими свойствами.

Среди углеродных наноматериалов [3] особый интерес вызывают детонационные наноалмазы. Наноалмазы являются продуктом детонации взрывчатых веществ и состоят из нанокристалла алмаза и находящейся на его поверхности оболочки из примесей. Примесная оболочка состоит из летучих соединений и слоя гетероатомов (атомы металлов и их карбиды), а так же различных не алмазных форм углерода [4].

Традиционно для получения алмазосодержащих композиционных материалов используют спекание порошков при параметрах $P-T$, находящихся в области термодинамической стабильности решетки алмаза. Спекание наноалмазов при давлении 7 ГПа и температуре 1300°C позволяет получить композиты с твердостью около 20 ГПа [5]. Максимальная микротвердость 30–35 ГПа достигается при температурах спекания 1900–2000°C. При этом структура образцов деградирует. Образуются микропоры с размерами 1–20 мкм в количестве до 15% от площади поверхности. Термобарическая обработка при температуре выше 1700°C активизирует процесс графитизации. Ухудшение микроструктуры может быть вызвано структурными изменениями в частицах наноалмаза.

В других работах отмечается обратная ситуация [6, 7]. Спекание, проведенное при давлении 4.5–7 ГПа и тем-

пературе 1400°C, привело к уменьшению содержания не алмазного углерода в образце и увеличению среднего размера алмазных зерен [6]. А в работе [7] показано, что спекание высокоочищенных наноалмазов при давлениях 5–8 ГПа и температурах до 1800°C приводит к образованию монокристаллов алмаза размером до 15 мкм с идеальной кристаллической структурой. Таким образом, с одной стороны, при высокотемпературном спекании может происходить графитизация алмаза, с другой — наблюдается рост алмазных частиц.

Целью работы является исследование структурных изменений, протекающих внутри частицы детонационного наноалмаза в ходе термобарического спекания, влияющих на процессы консолидации нанокристаллов алмаза, и как следствие на прочностные характеристики композитов.

2. Методика экспериментов

В экспериментах исследовался детонационный наноалмаз, изготовленный по ТУ 84-1124-87 ФГУП ФНПЦ «Алтай». Образцы готовились путем прессования наноалмазного порошка на прессе с усилием 2000 кг. Для изучения влияния отжига без приложенного внешнего давления такие заготовки отжигались в вакууме при температуре 1000°C.

Отжиг наноалмазов при высоких параметрах $P-T$ проводился на аппарате высокого давления «БАРС» в ячейках, изготовленных из MgO. Температуры отжига в экспериментах составляли 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500°C, давление 5 ГПа. Термобарическое воздействие было одинаковым во всех экспериментах. Сначала увеличивалось давление, затем образец нагревался до соответствующей температуры и выдерживался при максимальных параметрах $P-T$ в течение 60 секунд.

Твердость образцов определяли на микротвердомере ПМТ-3. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3. Съемка велась в режиме дискретного сканирования с шагом 0.01 и выдержкой на шаге 3.6 секунд. В качестве эталона, для определения инструментального уширения рентгеновских линий, использовались синтетические, бездефектные алмазы микронных размеров.

3. Экспериментальные результаты

На Рис. 1 представлена структура поверхности образцов спеченных при давлении 5 ГПа и температурах 1100 и 1500°C. Наблюдаемые макротрешины являются дефектами поверхности, так как разрушения образцов при механическом воздействии не происходит. Большая часть поверхности состоит из бездефектных плотных участков.

Для анализа прочностных характеристик была измерена микротвердость образцов. Измерения проводили вдоль диаметрально ориентированных направлений, повернутых друг относительно друга на 45°. Такая методика позволяет анализировать распределение твердости образца от центра к периферии.

Микротвердость образцов, спеченных без внешнего давления, не превышает 0.5 ГПа [8]. Твердость же спеченных под давлением образцов на порядок выше. Значения твердости лежат в широком диапазоне (Рис. 1). Особенно этот разброс велик в образцах, спеченных при температуре 1100 и 1200°C. Так, для образцов, спеченных при температуре 1100°C, минимальное значение твердости составляет 5.3 ГПа, а максимальное 12.7 ГПа, в то время как для образцов, спеченных при температуре 1500°C, эти значения равны 9.3 и 14.9 ГПа, соответственно.

Обобщенные данные по твердости образцов представлены на Рис. 2. На Рис. 2а приведена зависимость средней твердости образцов в их центральной части от температуры спекания. Как видно, микротвердость центральной части возрастает с увеличением температуры спекания с 9.7 ГПа для образца, спеченного при температуре 1100°C до 12.9 ГПа, для образца, спеченного при температуре 1500°C.

Области с низкой прочностью в основном находятся на периферии (Рис. 2б). Следует отметить, что твердость периферии для всех образцов заметно меньше, чем твердость центральной части. Зависимость среднего значения микротвердости по всей поверхности образцов от температуры (Рис. 2с) свидетельствует об увеличении механической прочности композита при увеличении температуры спекания. Как следует из данных, твердость

образцов возрастает с 8.8 до 12.2 ГПа при увеличении температуру спекания с 1100 до 1500°C.

Наименьший разброс значений микротвердости наблюдается у образца, спеченного при температуре 1500°C (Рис. 1 и 2). У всех остальных эти значения заметно выше. Действительно, значения дисперсии микротвердости образцов уменьшилось с 6.4 до 1.4 ГПа (Рис. 2д). Такой разброс значений обусловлен неоднородностью структуры, означающей, что процесс консолидации нанокристаллов алмазов в поликристаллический агрегат в объеме материала при спекании протекает неравномерно. Снижение дисперсии в распределении твердости при увеличении температуры спекания, свидетельствует о повышении структурной однородности в объеме композита.

О процессах, протекающих в ходе консолидации нанокристаллов детонационного алмаза в поликристаллический агрегат, можно судить по данным рентгеноструктурного анализа. На Рис. 3 представлены рентгенограммы исходного порошка детонационного наноалмаза (Рис. 3а), образца отожженного в вакууме при температуре 1000°C без внешнего давления (Рис. 3б) и таких же образцов, но спеченных под давлением 5 ГПа при температурах в диапазоне 1100–1500°C (Рис. 3с–г).

Наблюдаемые при углах 43.9°, 75.3° и 91.3° рефлексы соответствуют отражениям (111), (220) и (311) решетки алмаза. На дифрактограммах исходного и отожженного в вакууме детонационного наноалмаза наблюдаются также узкие максимумы, отвечающие дифракции на крупных частицах железа и железосодержащих соединений.

Наличие соединений серы и железа вполне допустимо, если учесть, что очистка наноалмазов от металлических примесей (Fe, Ca, K, Al) [9] проводится кислотами, в состав которых присутствует серная кислота. В то же время железо и железосодержащие соединения полностью отсутствуют на рентгенограммах образцов, спеченных в условиях высокого давления (Рис. 3с–г). На рентгенограммах термобарически спеченных образцов присутствуют рефлексы, относящиеся к $MgCO_3$. Незначительное содержание Mg в композитах объясняется тем, что спекание наноалмазов проводилось

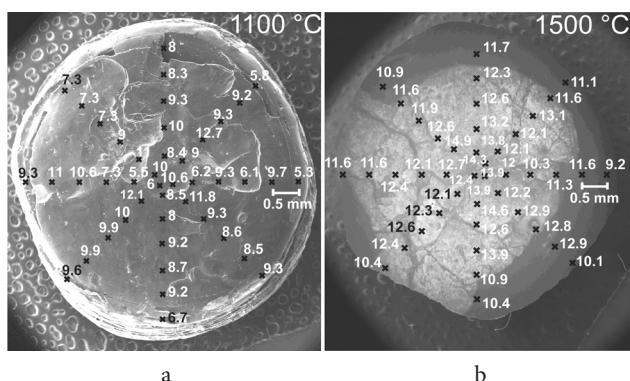


Рис. 1. Микроструктура образцов спеченных при давлении 5 ГПа и температуре 1100°C (а) и 1500°C (б). Указаны места измерения и значения микротвердости (в ГПа).

Fig. 1. Microstructure of the samples sintered under the pressure 5 GPa at temperature 1100°C (a) and 1500°C (b). Measurement locations and values of microhardness (in GPa) are indicated.

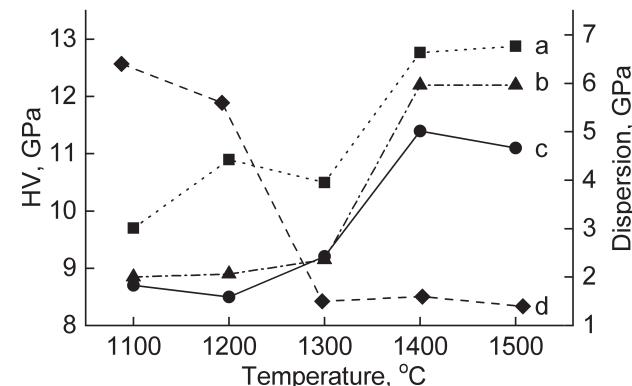


Рис. 2. Зависимость твердости от температуры спекания образцов: в центральной части (а), по периферии (б), средняя величина микротвердости (с), дисперсия микротвердости (д).

Fig. 2. Dependence of hardness on the sintering temperature of the samples: in the central part (a), on the periphery (b), average value of microhardness (c), dispersion of microhardness (d).

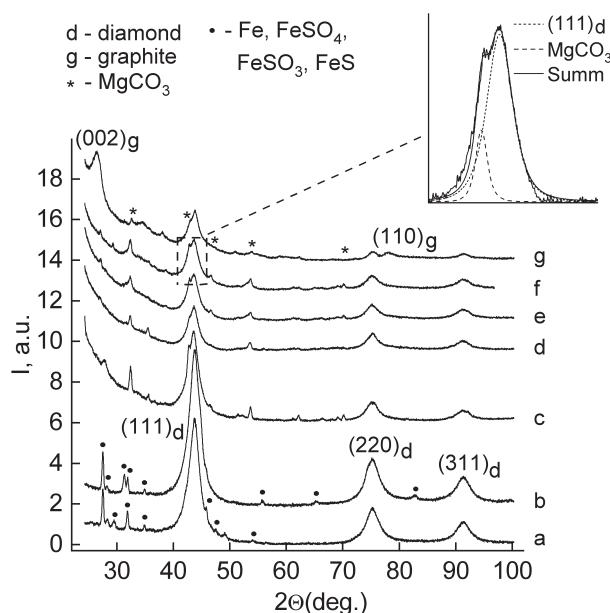


Рис. 3. Рентгенограммы образцов: исходного порошка (а); после спекания в вакууме (б); после спекания под давлением 5 ГПа и температурах: 1100°C (с), 1200°C (д), 1300°C (е), 1400°C (ф), 1500°C (г).

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the samples: initial powder (a); after sintering in vacuum (b); after sintering under 5 GPa and at temperatures: 1100°C (c), 1200°C (d), 1300°C (e), 1400°C (f), 1500°C (g).

в гильзе из MgO. Однако рентгеновская линия (111) алмаза расположена вблизи линии принадлежащей MgCO_3 . Ширина рефлексов, относящихся к MgCO_3 не превосходит инструментального уширения. В этом случае для анализа дифракционного профиля и выделения отдельных рентгеновских линий можно воспользоваться методом суперпозиции. Результат аппроксимации профиля представлен на Рис. 3.

Рефлексы наноалмазов во всех образцах значительно уширены. Данные, полученные из измерения полу-

ширины рентгеновских линий, позволяют определить размеры нанокристаллов. Для расчета воспользуемся упрощенной формулой [10], согласно которой физическое уширение рентгеновских линий β связано только с эффектом дисперсности выражением

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D — размер нанокристаллов, β — интегральная ширина рефлекса, λ — длина волны рентгеновского излучения, θ — угол дифракции.

Обобщенные рентгеновские данные представлены в Табл. 1.

Согласно данным Табл. 1, отжиг в вакууме не приводит к каким-либо структурным изменениям и увеличению размеров наноалмазов. В тоже время после отжига в условиях высокого давления и температуры наблюдается рост нанокристаллов. Так, в образце, спеченном при давлении 5 ГПа и температуре 1100°C, размеры кристаллов составили 5 нм. Дальнейшее увеличение температуры отжига так же сопровождается ростом нанокристаллов. В образце, спеченном при температуре 1500°C, размер наноалмазов увеличился больше чем на 2.5 нм и составил 6.9 нм.

В образце, спеченном при температуре 1500°C (Рис. 3g), наблюдаются широкие, ярко выраженные максимумы на углах $2\theta = 26.5^\circ$ и $2\theta = 77.6^\circ$, которые хорошо соответствуют дифракции на плоскостях (002) и (110) графита [11]. Соотношение интегральных интенсивностей рефлекса (111) алмаза и (002) графита равно $I_D/I_G = 4/3$, что примерно соответствует 60 вес.% алмазной фазы в образце.

4. Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что спекание детонационных наноалмазов без внешнего давления не приводит к увеличению твердости образцов [8]. В тоже время из анализа экспериментальных данных видно, что повышение

Табл. 1. Физические уширения β рефлексов и размеры кристаллов наноалмаза в образцах.

Table 1. The physical broadening of β of the reflections and the size of the nanodiamond crystals in the samples.

Параметры воздействия p, T Impact parameters p, T	$\beta(111)$, град $\beta(111)$, deg	$\beta(220)$, град $\beta(220)$, deg	$\beta(311)$, град $\beta(220)$, deg	D , нм D , nm
Исходный порошок Initial powder	2.01	2.68	2.79	4.2 ± 0.2
Отжиг в вакууме Vacuum annealing	1.99	2.69	2.77	4.2 ± 0.2
5 ГПа, 1100°C 5 GPa, 1100°C	1.52	2.17	2.71	5.0 ± 0.3
5 ГПа, 1200°C 5 GPa, 1200°C	1.43	2.05	2.58	5.3 ± 0.4
5 ГПа, 1300°C 5 GPa, 1300°C	1.43	2.14	2.65	5.2 ± 0.4
5 ГПа, 1400°C 5 GPa, 1400°C	1.42	2.21	2.62	5.2 ± 0.5
5 ГПа, 1500°C 5 GPa, 1500°C	1.21	1.55	1.83	6.9 ± 0.5

температуры при термобарическом спекании приводит как к увеличению прочностных характеристик, так и улучшению структуры композитов. Это связано со снижением структурной неоднородности в распределении наноалмазных поликристаллических блоков в объеме образцов при повышении температуры спекания. Такая особенность обусловлена поведением примесной компоненты наночастиц алмаза. Состав поверхностных примесей играет решающую роль в агрегации наноалмазных частиц, так как поверхностная диффузия контролируется преимущественно атомами, находящимися на поверхности частиц. Примесная оболочка имеет сложное строение и состоит как из легко удаляемых при нагревании летучих соединений, так и гетероатомов металлов, связанных с алмазным наноядром [9]. Значительная часть газообразных примесей улетучивается в ходе нагрева ячейки высокого давления. Атомы металлов, присутствующие на поверхности наноалмазов, могут образовывать соединения и мигрировать во флюид, способны активно перемещаться на периферию и объединяться в более крупные кластеры и скапливаться на поверхности алмазных поликристаллических агрегатов. Подобный процесс обусловлен механизмом гидрогенолиза с участием газовой фазы и экспериментально продемонстрирован на частицах железа [12]. Глубокая очистка алмазного наноядра от примесей, способствует возникновению открытых участков, что стимулирует в условиях высокого давления контакт соседних частиц наноалмаза. В этих условиях те частицы наноалмаза, которые контактировали вдоль очищенной поверхности, образуют прочный каркас за счет ковалентных связей между нанокристаллами. В результате в образце образуются поликристаллические агрегаты детонационного наноалмаза. Таким образом, процесс консолидации алмазных наночастиц в значительной степени контролируется флюидной составляющей, выносящей на периферию образца значительную часть примесей.

Наблюдаемый рост нанокристаллов алмаза от 4.2 до 6.9 нм в ходе термобарического спекания может быть связан с переходом в алмазную фазу углерода неалмазной фазы, находящегося на поверхности наноалмазного ядра. Кроме этого, рост может быть обусловлен взаимодействием нанокристаллов по границам в ходе термобарического спекания [7]. Рентгенофазовый анализ в основном не выявил присутствие в структуре образцов других форм углерода кроме алмазной формы. Однако в образце, спеченном при температуре 1500°C, появляются ярко выраженные максимумы, которые соответствуют дифракции на плоскостях (002) и (110) графита.

Оценка размера этих углеродных структур по анализу уширения отражения (002) графита показала, что средняя величина графитоподобных структур составляет 7.8 нм. Очевидно, что такой размер углеродных включений не может быть связан с дифракцией на углеродных частицах подобного размера. В нашем случае появившаяся графитовая фаза такой величины может находиться только на поверхности алмазного наноядра. Фактически величина 7.8 нм соответствует размеру алмазного комплекса, состоящего из алмазного ядра размером

6.9 нм, и углеродных структур, окружающих нанокристалл алмаза. Толщина углеродной оболочки составляет примерно 0.9 нм.

Хорошо известно, что кристаллы графита представляют собой систему параллельных друг другу гексагональных плоскостей, повернутых относительно соседних на 60°. Чертежование слоев происходит по типу ab, ab [11]. На рентгенограммах рефлексы типа $00l$ определяют периодичность слоев и измеряют межслоевое расстояние, а закономерная последовательность укладки ab, ab характеризуется пиками типа hkl [13]. Однако в нашем случае общих hkl -отражений на рентгенограмме образца не наблюдается. В работе [14] показано, что для кристаллов с гексагональной структурой, построенных из отдельных графеновых слоев, расположенных параллельно друг другу на равнодistantных расстояниях, но случайным образом повернутых относительно нормали к слоям, на рентгенограммах будут присутствовать лишь отражения типа $(00l)$ и $(hk0)$. Наличие только отражений $00l$ и $hk0$, и отсутствие отражений hkl указывает на отсутствие трехмерного периодического расположения гексагональных плоскостей в структуре графита. Подобные структуры, образованные из замкнутых и вложенных друг в друга углеродных сфер, были обнаружены на поверхности наноалмазов, подвергшихся высокотемпературной обработке [15–17].

На рентгенограммах образцов, спеченных при температуре ниже 1500°C, рефлекс (002) графита отсутствует, но это не означает, что углерод с графитоподобной структурой не содержится на поверхности наноядра. Известно, что наночастица алмаза имеет сложно организованный углеродный слой на поверхности [18]. Фактически этот слой состоит из разупорядоченных незамкнутых графитоподобных структур. Толщина слоя может достигать 2.5 нм. Интенсивный пик (002) графита, потребовал бы закономерной укладки графеновых листов, а его отсутствие указывает лишь на отсутствие закономерности в укладке [19]. Отжиг при более высоких температурах способствует активации процесса укладки и структурирования графеновых слоев на поверхности наноалмаза. В этой связи, наблюдаемый рост нанокристаллов алмаза вероятнее всего связан с конкурирующим переходом в алмазную фазу атомов углерода углеродной оболочки, оставшаяся часть которой «восстановлена» до упорядоченной графитовой кристаллической структуры. Образование новой кристаллической фазы сопровождается появлением системы рефлексов на рентгенограмме спеченного образца.

Становится очевидным, что одновременно с процессом очистки поверхности наноалмаза от примесей на исходном наноядре образуется новая алмазная фаза и упорядоченный графит. Этот эффект приводит к формированию открытых участков алмазного ядра, способных контактировать с соседними ядрами наноалмазов при спекании композита, что объясняет варьирующие значения твердости в образцах. Однако этот процесс протекает не равномерно в объеме композита. Наиболее интенсивно очистка происходит в центральной части образца.

5. Заключение

Спекание детонационного наноалмаза под давлением 5 ГПа в диапазоне температур 1100–1500°C сопровождается процессом графитизации, который обусловлен формированием многослойной графитоподобной оболочки на поверхности нанокристалла алмаза из атомов углерода, изначально присутствующего там. Кристаллографически оболочка соответствует кристаллическому графиту, толщина которой примерно 1 нм. Наиболее интенсивно этот процесс протекает в ходе отжига при температуре 1500°C.

Одновременно с процессом перестройки остаточного неалмазного углерода происходит рост нанокристалла алмаза. Структурные изменения в кристаллах обусловлены фазовым переходом вновь образовавшегося на поверхности графита в алмаз и встраиванием последнего в решетку наноядра. Это приводит к увеличению размеров нанокристалла алмаза с 4.2 до 6.9 нм.

Протекающие при термобарическом спекании структурные изменения существенным образом влияют на количество открытых участков алмазных ядер, которые контактируют с соседними зернами при спекании композита с образованием прочных поликристаллических агрегатов. Это приводит к увеличению прочности наноалмазных композиционных материалов.

Литература/References

1. V.M. Yurov, V.S. Portnov, M.P. Puzeeva. et al. Fundamentalnyye issledovaniya. 12, 349 (2016). (in Russian) [В.М. Юров, В.С. Портнов, М.П. Пузеева, и др. Фундаментальные исследования. 12, 349 (2016).]
2. R.A. Andrievski, A.M. Glezer. Phys.-Usp. 52, 315 (2009). [Crossref](#)
3. J.A. Baimova, R.R. Mulyukov. Graphene, nanotubes and other carbon nanostructures. Moscow, RAS (2018) 211 p. (in Russian) [Ю.А. Баимова, Р.Р. Мулюков. Графен, нанотрубки и другие углеродныеnanoструктуры. Москва, РАН (2018) 211 с.] [Crossref](#)
4. V.Yu. Dolmatov. J. Superhard Mater. 31, 158 (2009). [Crossref](#)
5. P.A. Vityaz. Detonation synthesis nanodiamonds: production and application. Minsk, navuka (2013) 382 p. (in Russian) [П.А. Витязь. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. Минск, навука (2013) 382 с.]
6. G.N. Yushin, S. Osswald, V.I. Padalko, et al. Diamond and Related Materials. 14, 1721 (2005). [Crossref](#)
7. A.T. Dideikin, E.D. Eidelman, S.V. Kidalov, et al. Diamond and Related Materials. 75, 85 (2017). [Crossref](#)
8. D.G. Bogdanov, V.A. Plotnikov, A.S. Bogdanov, et al. Inorg. Mater. Appl. Res. 10, 103 (2019). [Crossref](#)
9. V.A. Plotnikov, D.G. Bogdanov, S.V. Makarov, A.S. Bogdanov. Izv. vuzov. Khim. Khim. Tekhnol. 60, 27 (2017). (in Russian) [В.А. Плотников, Д.Г. Богданов, С.В. Макаров, А.С. Богданов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 60, 27 (2017).] [Crossref](#)
10. N.V. Sharenkova, V.V. Kaminskii, S.N. Petrov. Technical Physics. 56, 1363 (2011). [Crossref](#)
11. A.R. Ubbelohde, F.A. Lewis. Graphite and its cristal compounds. Moscow, Mir (1965) 256 p. (in Russian) [А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис. Графит и его кристаллические состояния. Москва, Мир (1965) 256 с.]
12. A.I. Chepurov, V.M. Sonin, A.A. Chepurov, et al. Inorg. Mater. 47, 864 (2011). [Crossref](#)
13. D. Reznik, C.H. Olk, D.A. Neumann, J.R. D. Copley. Phys. Rev. B. 52, 116 (1995). [Crossref](#)
14. B.E. Warren. Phys. Rev. 59, 693 (1941). [Crossref](#)
A. Rosenkranz, L. Freeman, S. Fleischmann, et al. Carbon. 132, 495 (2018). [Crossref](#)
15. S. Tomita, A. Burian, J.C. Dore, et al. Carbon. 40, 1469 (2002). [Crossref](#)
16. S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Diamond and Related Materials. 9, 856 (2000). [Crossref](#)
17. A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, A.Ya. Vul', V.I. Siklitskii. Phys. Solid State. 41, 668 (1999). [Crossref](#)
18. O.O. Mykhaylyk, Y.M. Solonin, D.N. Batchelder, R. Brydson. J. Appl. Phys. 97, 074302 (2005). [Crossref](#)