

Для цитирования:

Корниенко Н.Е., Кириченко А.Н. Дискретные этапы фазового перехода алмаз-графит при отжиге наноалмазов в широкой температурной области. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 50–56.

For citation:

Kornienko N.E., Kirichenko A.N. Discrete steps of diamond-graphite phase transition at annealing of nanodiamonds in wide temperature range. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 50–56.

УДК 546.26

Н.Е. Корниенко, А.Н. Кириченко

Николай Евдокимович Корниенко (✉)

Кафедра теоретической физики физического факультета, Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/3, Киев, Украина, 01601

E-mail: nikkorn@univ.kiev.ua (✉)

Алексей Николаевич Кириченко

Отдел структурных исследований, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 108840

E-mail: akir73@mail.ru

**ДИСКРЕТНЫЕ ЭТАПЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА АЛМАЗ-ГРАФИТ ПРИ ОТЖИГЕ
НАНОАЛМАЗОВ В ШИРОКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ**

Дан краткий обзор работ по проблеме распределенных в температурном интервале ΔT фазовых переходов. Проведены экспериментальные исследования спектров комбинационного рассеяния (514,5 нм) после отжига наноалмазов в области 900-2000 °С и их детальный численный анализ с разложением выделенных колебательных D и G полос на составные спектральные компоненты D и G, $D(k)$ и $G(k)$, относящиеся к различным состояниям зон Бриллюэна. Обнаружение температурных максимумов интенсивностей, частот и полуширин отдельных спектральных компонент, а также интенсивности фона в интервалах 940-1200 °С и 1500-2000 °С определяет дискретные этапы фазового перехода алмаз-лукообразный углерод.

Ключевые слова: отжиг наноалмазов, колебательные D и G полосы, спектральные компоненты, дискретные этапы фазового перехода

N.E. Kornienko, A.N. Kirichenko

Nikolay E. Kornienko (✉)

Department of Theoretical Physics, Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska str., 64/3, Kyiv, 01601, Ukraine

E-mail: nikkorn@univ.kiev.ua (✉)

Alexey N. Kirichenko

Department of Structural Research, FSBI TISNCM, Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: akir73@mail.ru

**DISCRETE STEPS OF DIAMOND-GRAPHITE PHASE TRANSITION AT ANNEALING
OF NANODIAMONDS IN WIDE TEMPERATURE RANGE**

We present the short review of the works on a problem of phase transitions (PT) which are distributed in the temperature range ΔT of PT. Experimental studies of Raman spectra (laser wavelength 514.5 nm) of nanodiamonds after annealing at 900-2000 °C and their detailed numerical analysis with decomposition of the allocated oscillatory D and G bands on the compound spectral components D and G, $D(k)$ and $G(k')$ relating to various states of Brillouin's zones were conducted. Detection of temperature maxima of intensities, frequencies and full width at half maximum (FWHM) of individual Raman components as well as intensity of a background defines discrete steps of PT of diamond - onion-shaped carbon in temperature ranges of 940-1200 °C and 1500-2000 °C.

Key words: diamonds annealing, vibration D and G bands, spectral components, phase transition discrete steps

ВВЕДЕНИЕ

Уровень достижений фундаментальной науки и материаловедения, а также развития технологий в значительной степени определяется развитием понимания и способов описания структурных превращений вещества, в том числе фазовых переходов (ФП). Существующие способы формального термодинамического описания ФП являются довольно архаичными, так как не оперируют с квантовыми состояниями вещества, а для понимания происходящих при этом изменений электронных и колебательных состояний недостаточно используются данные оптической спектроскопии. Более того, классическая термодинамика не применима к наноструктурному состоянию вещества [1]. Вместе с тем проблема ФП в современной науке приобретает особую актуальность в связи с развитием нанонауки и физико-химических основ молекулярной самосборки и построения наноструктур по принципу «снизу вверх», которые уходят корнями в природу ФП [1]. Считается, что в макроскопических системах ФП происходят при фиксированных условиях, а в наносистемах они осуществляются в пределах некоторого интервала температур ΔT [2], хотя глубокие фундаментальные механизмы этих процессов до настоящего времени остаются мало изученными.

Явление предплавления и существование квазижидкого слоя (КЖС) для льда известно со времен Фарадея, но и в настоящее время эта проблема активно исследуется. Впервые существенная дискретность ФП была обнаружена в [3] при изучении температурных зависимостей действительных $G_1(T)$ и мнимых $G_2(T)$ частей модуля сдвига в области предплавления льда. Для столбика поликристаллического льда с поверхностными нанопленками квазиводы с использованием

дифференциального метода крутильных колебаний были обнаружены максимумы $G_2(T)$ при $T = -30, -19, -11, -7$ и -4 °C, когда возрастает вязкость, а упругость ступенчато уменьшается. Более того, основные температурные максимумы $T_{\max}(G_2)$ совпадают с максимумами тепловых эффектов ($-2-3,3; -6,7-7,2$ и -11 °C) в дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при ФП в нанопленках воды толщиной $d = 0,6-10$ нм, ограниченных ламеллярными слоями мезофазы [3, 4], а также температурами стабильности толщин КЖС с плотностью нановоды $1,2-1,3$ г/см³ [3, 5].

Эти факты показывают, что процессы ФП значительно сложнее существующих представлений и теоретических моделей. Важно, что сумма отдельных теплот Q_i ДСК в случае $d > 2$ нм равна удельной теплоте плавления объемного льда Q . Это указывает на существование дискретных этапов (ДЭ) плавления наноструктур и целостность сценария такого изменения структуры вещества. Отметим, что в случае $d < 2$ нм проявляется закономерное уменьшение удельной теплоты плавления Q для наноструктур. Оказалось, что даже для монокристаллов металлов плавление происходит в 3-4 ДЭ с разностью температур $\Delta T \sim 0,02-0,6$ °C, а удельные теплоты на каждом из этапов $Q_i \sim (0,15-0,4)Q$ в сумме равны Q [6]. Сильное изменение свойств поликристаллических металлов и сплавов задолго до температуры объемного плавления T_{m0} ($T_m = (0,55-0,86)T_{m0}$) может составлять основу металлургических нанотехнологий [7] и несомненно связано с ДЭ ФП.

Нелинейно-квантовая концепция фазовых переходов

Проблема ДЭ ФП имеет важное значение не только для современного материаловедения и создания технологий получения новых состояний веществ при незавершенных ФП, но и для развития нелинейно-квантовой физико-химии. В [8]

развиты основы нелинейно-квантовой (НК) концепции ФП, где ключевую роль играет нелинейное взаимодействие колебательных мод с концентрацией энергии [9] в области высших колебательных состояний. В результате их близости к электронным состояниям важную роль играет сильное колебательно-электронное взаимодействие (КЭВ) [10-12], которое и приводит к существенному изменению квантового состояния вещества при ФП. Характерной особенностью проявления сильных КЭВ и изменения электронных состояний есть возникновение принципиально новых электронных полос (ЭП) в запрещенной зоне диэлектриков и полупроводников [10-12]. Избыточные вариации $G_{1,2}$ (~50%) ясно указывают на нелинейную природу наблюдаемого явления предплавления льда [3]. Рост нелинейности в наноструктурах в результате возрастания доли поверхностных или приграничных атомов и большими амплитудами их колебаний приводит к сильному понижению температур и теплот ФП.

Проблема расширения области ФП ΔT особенно интересна для углеродных материалов, так как в случае максимально высокой температуры плавления T_m графита можно ожидать рекордно широкой области ДЭ ФП. Кроме того, давно ведется дискуссия в связи с наблюдением низких (3700-4040 К) и высоких (4650-5080 К) температур плавления T_m графита [13, 14]. Парадокс состоит в том, что значения T_m зависят от времени нагрева: чем короче это время, тем более высокие значения T_m фиксируются. Он может быть решен путем дальнейшего развития НК представлений о ФП с возможностью изменения температур и теплот ФП в зависимости от реальных условий экспериментов. В связи с этим целью настоящего исследования было спектральное исследование ДЭ ФП алмаз-графит при температурном отжиге наноалмазов (НА). Экспериментальное наблюдение ряда значений T_m для графита является одним из подтверждений НК концепции ФП, ведь при импульсном возбуждении не происходит достаточного пространственно-временного накопления нелинейно-волновых процессов, что требует более высокой степени термического возбуждения вещества.

Методика эксперимента и численной обработки спектральных данных

Мы провели детальные исследования методами колебательной спектроскопии изменений состояний НА после их отжига в вакууме (10^{-4} торр) в области температур 900-2000 °С (выдержка 1 ч) с образованием лукообразного углерода (ЛОУ) [15-

18]. Спектры комбинационного рассеяния (КР) исследовались при комнатной температуре с использованием спектрометра TRIAX 552, Jobin Yvon с CCD детектором в геометрии обратного рассеяния (возбуждение 514,5 нм, мощность ~1 мВт, фокусировка 2 мкм). Для образцов агломератов НА, отожженных при фиксированных температурах 940; 980; 1000; 1200; 1300; 1500; 1800; 2000 °С, спектры КР записывались в разных местах образцов и усреднялись. При численной обработке спектров проводилось их оптимальное сглаживание. Все колебательные полосы в спектрах КР выделялись на широкополосном электронном фоне [12]. Проводилось детальное численное разложение колебательных полос на отдельные спектральные составляющие.

Спектральные исследования фазовых переходов в наноалмазах

Наблюдаемые спектры КР НА после отжига при разных температурах показаны на рис. 1. Следует отметить очень большие изменения как интенсивностей колебательных D и G полос НА и их графитоподобных оболочек, так и широкополосного фона, что указывает на существенные изменения структуры и свойств НА в широкой области температур, превышающей 1000 °С. В спектрах КР исходных НА D и G полосы достаточно слабы и интенсивность фона в 15 раз превышает их максимумы, что свидетельствует об особом состоянии НА. Заметные изменения состояния НА наблюдаются после отжига при 940 °С и более высоких температурах. При отжиге 940 °С фон в спектре КР НА сильно усиливается и начинают усиливаться и D, G полосы, но интенсивность фона возрастает сильнее. При отжиге НА в интервале 980-1200 °С широкополосный фон резко ослабляется, а D и G полосы значительно усиливаются (спектры 1 и 3,4 на рис.1), что характеризует развитие структурных превращений. Наблюдение фона одновременно в КР и ИК спектрах НА, а также его необычная температурная зависимость и взаимосвязь с интенсивностями D и G полос, не позволяет связывать его с фотолюминесценцией, как это часто делается. Этот фон связан с сильным КЭВ и возникновением принципиально новых ЭП в области характерных колебательных полос [10-12].

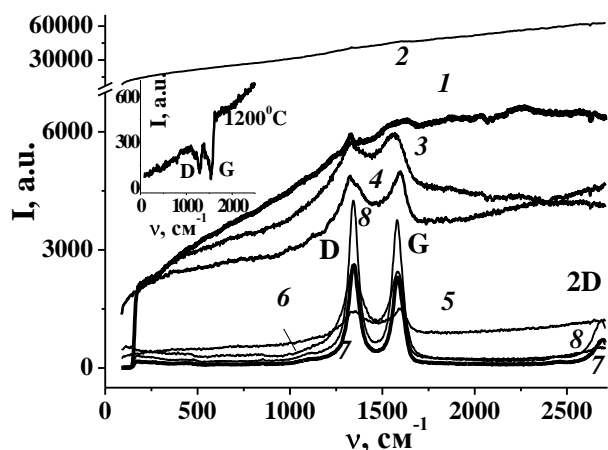


Рис. 1. Сравнение спектров КР исходных НА (1) и после отжига при температуре 940 °С (2); 980 °С (3); 1000 °С (4); 1200 °С (5); 1500 °С (6); 1800 °С (7) и 2000 °С (8) и разность двух спектров при 1200 °С (вставка)

Fig. 1. Comparison of Raman spectra of started ND (1) and ND after annealing at 940 °C (2); 980 °C (3); 1000 °C (4); 1200 °C (5); 1500 °C (6); 1800 °C (7) and 2000 °C (8). In insert - difference of two spectra at 1200 °C

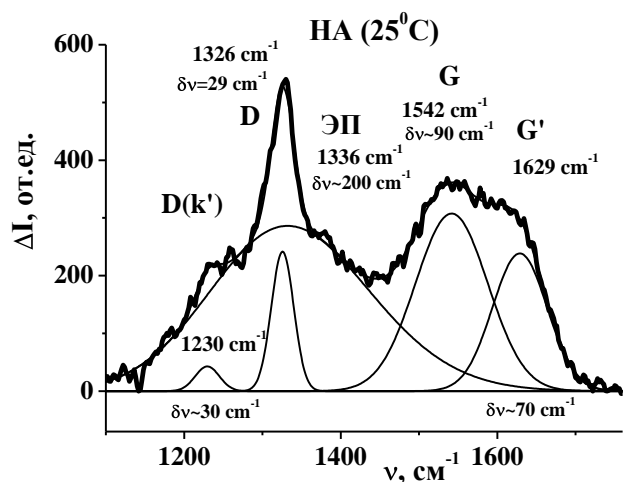
Существенно, что в спектрах КР в разных местах одного образца агрегатов НА с ростом интенсивности электронного фона D и G полосы ослабевают. Поэтому в разностях спектров проявляются отрицательные полярности полос D и G, что при 1200 °С показано на вставке рис. 1. В связи с этим в спектрах КР исходных НА при интенсивном электронном фоне D и G полосы имеют незначительные интенсивности и существенно усиливаются при ослаблении фона. При практическом исчезновении фона после отжига при 1300 °С неожиданно наблюдается резкий рост максимумов не только графитовых G, но и D полос. В этом случае идентификация D полос затрудняется, что связано с существенным преобразованием НА в ЛОУ при 1800 и 2000 °С, а также согласованным изменением состояний НА и их оболочек на ДЭ «растянутого» ФП. Поэтому мы провели детальные численные исследования структуры D и G полос, выделенных на электронном фоне, результаты которого показаны на рис. 2а-в.

На рис. 2а показана структура D и G полос исходных НА, а на рис. 2б и в – после их отжига при 1300 °С и 1800 °С. Видно, что кроме известных D и G полос наблюдаются дополнительные низкочастотные компоненты этих полос $D(k)$, $D(k')$ и $G(k')$, высокочастотная компонента $G' \approx 1629 \text{ cm}^{-1}$ в спектре исходных НА, а также локальная ЭП [12] в области ослабленной D линии НА. Полоса G' соответствует максимуму плотности колебательных состояний внутри зоны Бриллюэна (ЗБ) [19]. А $D(k)$ компонента $\sim 1140\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$

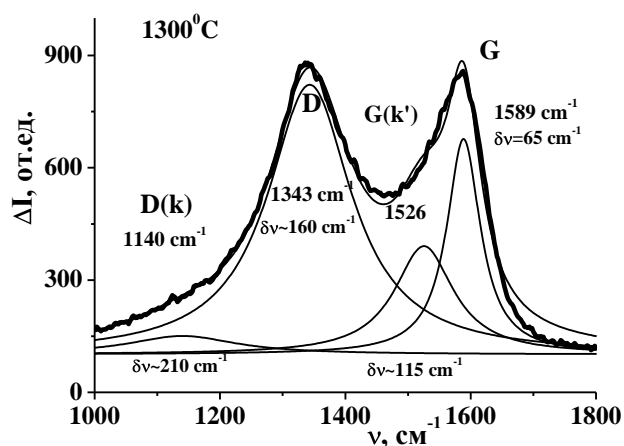
(рис. 2б, в), наблюдаемая после отжига в интервале 1200-2000 °С, относится к состояниям НА в области больших волновых векторов k на границе ЗБ [17, 18]. Компоненты $D(k')$ и $G(k')$ относятся к середине ЗБ ($k' \approx k/2$) – их наблюдение в колебательных спектрах, как и $D(k)$, связано с отображением соответствующих колебательных состояний на центр ЗБ в результате последовательного удвоения размеров элементарных ячеек алмазо- и графитоподобных структур при их разупорядочении согласно сценарию Фейгенбаума [20]. Их частотные положения согласуются с дисперсией соответствующих фононных веток $\nu(k)$. Аналогичная интенсивная полоса $D(k) \sim 1065\text{-}1160 \text{ cm}^{-1}$ наблюдалась нами в ИК спектре НА после отжига при 1000 °С [17, 18]. Эта полоса сильно ослаблялась после отжига при 1300 °С, что указывает на существенное изменение свойств НА в области края ЗБ. Оно связано с динамическим изменением зарядов при колебаниях атомов и проявляется в узком температурном интервале начального этапа ФП. Локальная ЭП с полушириной $\delta\nu \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, которая значительно превышает значения $\delta\nu$ для D линий исходных НА (рис. 2а), достигает максимальной интенсивности после отжига при 940 °С и характеризует особое состояние НА.

Существенно, что слабая алмазная $D(k)$ полоса сохраняется даже при температурах 1800-2000 °С, что иллюстрируется вставкой на рис. 2в. Но при этом полоса $G(k)$ в области 1480-1530 cm^{-1} уже отсутствует, хотя при 1300-1500 °С она еще имеет значительную интенсивность (рис. 2б). Это связано с улучшением структуры графитовой оболочки при высоких температурах, что подтверждается уменьшением полуширины G полосы при 2000 °С до 59 cm^{-1} . Вероятно, в этом случае должна отсутствовать и $G(k)$ полоса в области 1353-1372 cm^{-1} , которая наблюдается в ИК спектре НА после отжига при 1000 °С [17, 18], а также от торцов графитовых слоев монокристалла графита [21]. Это согласуется с простой формой узких D линий ($\delta\nu = 63\text{-}68 \text{ cm}^{-1}$) при 1800-2000 °С. Сохранение остатков НА при высоких температурах может быть связано с их сильным сжатием в результате возрастания объема при графитизации внешних частей НА. В этих экстремальных условиях не исключено и возрастание сечения КР НА или смешивание свойств НА в центре ЗБ и графитоподобных состояний на границе ЗБ, что нуждается в дальнейших исследованиях.

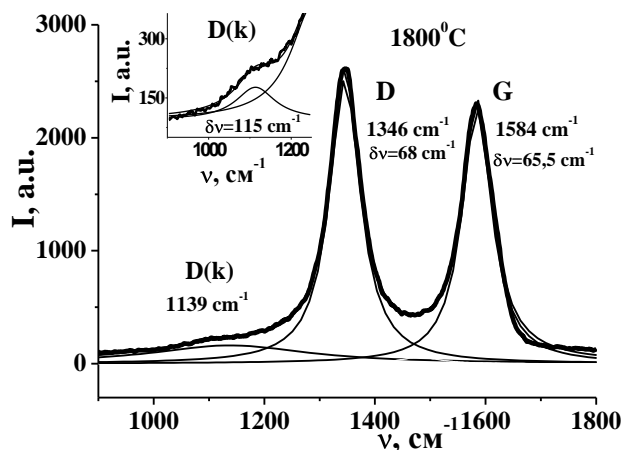
Следует отметить немонотонные изменения спектральных полуширин $\delta\nu$ алмазных ком-



а



б



в

Рис. 2. Результаты численного разложения выделенных колебательных полос в спектрах КР исходных НА (а) и после отжига при температурах 1300 °С (б) и 1800 °С (в) на составные спектральные компоненты лоренцевой формы
Fig. 2. Results of numerical decomposition (Lorentz line shape) of the allocated vibration bands in Raman spectra of started ND (a) and ND after annealing at 1300 °С (б); 1800 °С (в)

понент D и компонент G графитовых оболочек. Например, величины $\delta\nu$ для D компонент сначала возрастают от ~ 30 cm^{-1} до 160 cm^{-1} и больше и далее сужаются до значений меньше 70 cm^{-1} . Аномальность изменения свойств НА при распределенном в широком интервале $\Delta T \sim 1000$ °С ФП проявляется в сильном возрастании пиковых и интегральных интенсивностей D полос. В частности, в случае отжига при 1000 °С максимум D линии возрастает более чем в 10 раз, а ее интегральная интенсивность – более чем в 50 раз. Для графитовых G компонент 1540 – 1590 cm^{-1} также наблюдается возрастание пиковых и интегральных интенсивностей примерно в 10 раз с ростом температуры отжига НА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен детальный численный анализ выделенных D и G полос при всех изученных температурах отжига НА. Изучение температурных зависимостей характеристик спектральных компонент D и G, D(k) и G(k') позволило установить существование ДЭ ФП при отжиге НА. Обнаружены немонотонные температурные зависимости частот всех полос $\nu(T)$, их интенсивностей и полуширин $\delta\nu(T)$, что для спектров КР частично показано на рис. 3а, б. Существование значительных температурных максимумов интенсивностей I_{max} для всех спектральных компонент в интервалах около 940 – 1200 °С и 1500 – 2000 °С (рис. 3а) связано как минимум с двумя дискретными стадиями ФП алмаз-ЛОУ. Аналогичные максимумы наблюдаются и для полуширин $\delta\nu(T)$ всех анализируемых компонент (рис. 3б), а также частот D(k), D(k') и D компонент и интенсивности электронного фона I_F , что показано на вставках рис. 3а, б. Возрастание интенсивности полосы D(k) в ИК спектре НА после отжига около 1000 °С [17, 18] также является характерной чертой начального этапа ФП. Следует отметить, что частота D полосы в высокотемпературной области не стремится к частоте D полосы разупорядоченного графита (вставка на рис. 3а) и даже уменьшается от $1345,7$ до $1344,1$ cm^{-1} в области 1800 – 2000 °С.

Малая интенсивность узкого D пика в спектре КР исходного НА связана с наблюдением здесь кроме широкополосного электронного фона I_F локальной ЭП с полушириной $\delta\nu \sim 200$ cm^{-1} (рис. 2а). Аналогично очень большие значения $\delta\nu \sim 500$ cm^{-1} для полос D(k) наблюдаются при отжиге в интервале 1000 – 1200 °С (рис. 3б). Это указывает на гибридную колебательно-электронную природу этих состояний НА и подтверждается также ре-

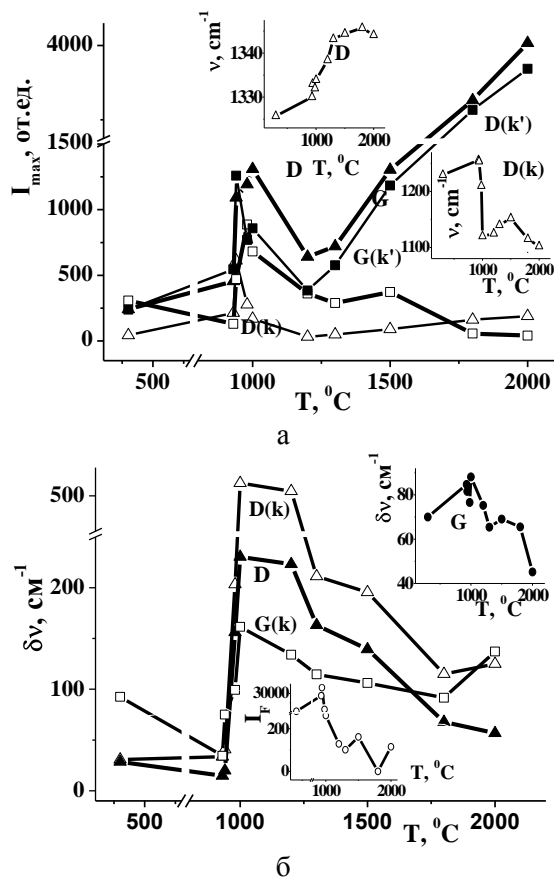


Рис. 3. Зависимости пиковых интенсивностей и частот (вставки) отдельных спектральных компонент колебательных полос в спектрах КР НА в области D и G полос (а), их полуширин $\delta\nu$, а также интенсивности электронного фона ИФ (вставка) (б) от температуры отжига НА

Fig. 3. Dependences of peak intensities and frequencies (inserts) of the separate spectral components of vibration bands in Raman spectra in the area of D and G bands (а), their full width at half maximum (FWHM), and intensity of an electronic background of IF (insert) (б) vs annealing temperature of ND

кордной интенсивностью широкополосного фона около 940 °С, что указывает на особые свойства этого экстремального состояния вещества на промежуточном этапе ФП. Интересно, что при 2000 °С наблюдаются максимумы D и G полос. Поэтому следует ожидать, что при отжиге при более высоких T должно наблюдаться ослабление этих полос.

Полученные результаты указывают на существование особых промежуточных состояний вещества с согласованными изменениями электронных и колебательных состояний и усиленными химическими связями, что подтверждается громадным усилением обертона 2D при высоких температурах (рис. 1) и аномальными положительными ангармоническими сдвигами $\Delta\nu = \nu(2D) - 2\nu(D) \sim 25 \text{ cm}^{-1}$. Возможность получения промежуточных состояний вещества с необычными свойствами при незавершенных ФП открывает новое направление в изучении ФП и показывают возможности развития новейших технологий.

Работа выполнена в рамках госбюджетной научно-исследовательской темы Министерства образования и науки Украины № 16БФ051-02 и соглашения №14.580.21.0003 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58015X0003) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИШУМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ali Mansoori G. Principles of Nanotechnology. World Scientific. 2004. 320 p.
2. Berry R.S. *Comptes Rendus Physique*. 2002. V. 3. N 3. P. 319-326.
3. Kornienko M.E., Sheiko N.L., Kornienko O.M., Nikolaenko T.Yu. *Ukr. J. Phys.* 2013. V. 58. N 2. P. 151-162.
4. Prouzet E., Brubach J.-B., Roy P. *J.Phys.Chem.* 2010. B114. P.8081.
5. Engemann S.Ch. Premelting at the ice-SiO₂. Dissertation. Stuttgart. 2005. 179 p.
6. Петренко В.И., Недопекин Ф.В., Петренко П.В. *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. Вып. 10. С. 53-59.
7. Minaev Y.A. *Rare Metals*. 2006. V. 25. P. 709.
8. Корниенко Н.Е. *Вестн. Киевского ун-та. Сер.: физ.-мат. науки*. 2004. № 4. С.466-476; 2005. №3. С.520-534;
9. Корниенко Н.Е. *Укр. физич. журнал*. 2002. Т. 47. № 5. С. 435-440.
10. Корниенко Н.Е. *Вестн. Киевского ун-та. Сер.: физ.-матем. науки*. 2006. № 3. С. 489-499.

REFERENCES

1. Ali Mansoori G. Principles of Nanotechnology. World Scientific. 2004. 320 p.
2. Berry R.S. *Comptes Rendus Physique*. 2002. V. 3. N 3. P. 319-326.
3. Kornienko M.E., Sheiko N.L., Kornienko O.M., Nikolaenko T.Yu. *Ukr. J. Phys.* 2013. V. 58. N 2. P.151-162.
4. Prouzet E., Brubach J.-B., Roy P. *J.Phys.Chem.* 2010. B114. P.8081.
5. Engemann S.Ch. Premelting at the ice-SiO₂. Dissertation. Stuttgart. 2005. 179 p.
6. Petrenko V.I., Nedopekin F.V., Petrenko P.V. *Technical Physics Letters*. 2000. V.26. N 5. P.426-428.
7. Minaev Y.A. *Rare Metals*. 2006. V. 25. P. 709.
8. Kornienko N.E. *Vest. Kiev Universiteta. Ser.: Fizik-matematik. Nauki*. 2004. N 4. P. 466-476; 2005. N 3. P.520-534 (in Russian).
9. Kornienko N.E. *Ukr. J. Phys.* 2002. V. 47. N 5. P. 435-440.
10. Kornienko N.E. *Vest. Kiev.Universiteta. Ser.: Fizik-matematik. Nauki* 2006. N 3. P. 489-499 (in Russian).

11. **Kornienko N.E., Kulish N.P., Alekseev S.A., Dmitrenko O.P., Pavlenko E.L.** *Optics and Spectroscopy*. 2010. V. 109. № 5. P. 742–752.
12. **Kornienko N.E., Naumenko A.P.** Collective Nature of Chemical Bonds in Fullerenes and Fullerites C₆₀: Vibrational Resonances, Vibrational-Electronic Interactions, and Anomalous Enhancement of Bands in the Vibrational Spectra of Nanofilms (Results of Vibrational Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. P.103-145; chapter 5 of the monograph «Chemical functionalization of carbon nanomaterials: chemistry and application». 2015. 1077p. CRC Press, Taylor Francis Group (Boca Raton London New York)/ edited by Vijay Kumar Thakur and Manju Kumari Thakur.
13. **Савватимский А.И.** Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига. 2013. 257 с.
14. **Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Констановский А.В.** *УФН*. 2002. Т. 172. С. 931-944.
15. **Kannari N., Itakura T., Ozaki J.** *Carbon*. 2015. V. 87. P. 415–417.
16. **Blank V.D., Denisov V.N., Kiricheko A.N., Kulnitskiy B.A., Martushov S.Y., Mavrin B.N., Perezhogin I.A.** *Nanotechnology*. 2007. V. 18. № 34. P. 345601.
17. **Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н.** Спектроскопия образования наноалмазов и алмазоподобных фаз в лукообразном углероде и разупорядоченном графите. Труды 9-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк. 2014. С. 238-244.
18. **Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 25-29.
19. **Дресельхаус М., Дресельхаус Дж.** Рассеяние света в интеркалированных соединениях графита. В кн. Рассеяние света в твердых телах. Вып. III. М.: Мир. 1985. С. 10-71.
20. **Фейгенбаум М.** Универсальность в поведении нелинейных систем. *УФН*. 1983. Т. 141. Вып. 2. С. 343-374.
21. **Naumenko A.P., Korniyenko N.E., Yashchuk V.M., Bliznyuk V.N., Singamaneni S.** *Ukr. J. Phys.* 2012. V. 57. N 2. P. 197-207.
11. **Kornienko N.E., Kulish N.P., Alekseev S.A., Dmitrenko O.P., Pavlenko E.L.** *Optics and Spectroscopy*. 2010. V. 109. N 5. P. 742–752.
12. **Kornienko N.E., Naumenko A.P.** Collective Nature of Chemical Bonds in Fullerenes and Fullerites C₆₀: Vibrational Resonances, Vibrational-Electronic Interactions, and Anomalous Enhancement of Bands in the Vibrational Spectra of Nanofilms (Results of Vibrational Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. P.103-145; chapter 5 of the monograph «Chemical functionalization of carbon nanomaterials: chemistry and application». 2015. 1077p. CRC Press, Taylor Francis Group (Boca Raton London New York)/ edited by Vijay Kumar Thakur and Manju Kumari Thakur.
13. **Savvatimskiy A.I.** Melting of graphite and the properties of liquid carbon. М.: Физматкнига. 2013. 257 p. (in Russian).
14. **Asinovskii E.I., Kirillin A.V., Kostanovskii A.V.** *Phys. Usp.* 2002. V. 45. P. 869–882; DOI: 10.1070/PU2002v045n08ABEH001110.
15. **Kannari N., Itakura T., Ozaki J.** *Carbon*. 2015. V. 87. P. 415–417.
16. **Blank V.D., Denisov V.N., Kiricheko A.N., Kulnitskiy B.A., Martushov S.Y., Mavrin B.N., Perezhogin I.A.** *Nanotechnology*. 2007. V. 18. N 34. P. 345601.
17. **Korniyenko N.E., Rud' A.D., Kirichenko A.N.** Spectroscopy of formation of nanodiamonds and diamond-like phase in onion-like carbon and disordered graphite. Proc. Dokl. 9-th Research. Conf. "Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology". Moscow, Troitsk. 2014. P. 238-244 (in Russian).
18. **Korniyenko N.E., Rud' A.D., Kiricheko A.N.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 5. P. 25-29 (in Russian).
19. **Dresselhaus M., Dresselhaus G.** Light scattering in intercalation graphite compounds. Monograph Light Scattering in Solids III, edited by M.Cordona and G.Güntherodt. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York. 1982.
20. **Feigenbaum M.J.** Universal Behavior in Nonlinear Systems. *Los Alamos Science*. 1980. V. 1. N 1. P. 4–27.
21. **Naumenko A.P., Korniyenko N.E., Yashchuk V.M., Bliznyuk V.N., Singamaneni S.** *Ukr. J. Phys.* 2012. V. 57. N 2. P. 197-207.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 23.08.2016

Received 21.06.2016
Accepted 23.08.2016