

03,07

# Структурные, упругие и электронные свойства икосаэдрических субкарбидов ( $B_{12}C_3, B_{13}C_2$ ), субнитрида ( $B_{12}N_2$ ) и субоксида бора ( $B_{12}O_2$ ) по данным SCC–DFTB-расчетов

© А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 20 января 2011 г.)

В рамках метода SCC–DFTB проведено сравнительное исследование структурных, упругих и электронных свойств серии икосаэдрических фаз: субкарбидов ( $B_{12}C_3, B_{13}C_2$ ), субнитрида ( $B_{12}N_2$ ) и субоксида бора ( $B_{12}O_2$ ). Найдено, что фазы  $B_{12}C_2$  и  $B_{13}C_2$  будут проявлять металлоподобные свойства, тогда как  $B_{12}C_3$  и  $B_{12}O_2$  являются полупроводниками. Оценки показали, что введение  $2p$ -атомов (C, N или O) в межикосаэдрические поры элементарного бора может привести как к понижению его модуля упругости (росту сжимаемости — для  $B_{12}N_2$ ), так и к резкому росту модуля  $B$  (для субкарбидов  $B_{12}C_3$  и  $B_{12}BCC$ ). С другой стороны, введение  $2p$ -атомов в  $\alpha$ - $B_{12}$  будет способствовать росту его твердости, а максимальную твердость будет проявлять субоксид  $B_{12}O_2$ .

## 1. Введение

Как известно, из-за склонности атомов бора ( $B:1s^2 2s^2 2p^1$ ) к образованию трехцентровых электронно-дефицитных В–В-связей для кристаллического бора достижение стабильного состояния сопряжено с формированием достаточно сложных структурных мотивов, включающих различные комбинации полиэдрических группировок  $B_n$  — в основном икосаэдров  $B_{12}$  [1–3]. Икосаэдры  $B_{12}$  являются основными структурными блоками как серии аллотропных модификаций элементарного бора [4], так и значительной группы богатых бором двойных и более сложных боридных фаз [5].

Наличие в составе этих систем икосаэдров  $B_{12}$  обуславливает необычное сочетание их физических свойств, таких как низкая плотность, высокая твердость и термическая устойчивость, что открывает интересные перспективы поиска на их основе сверхтвердых и несжимаемых материалов [5–9].

Одно из таких направлений — „охота на сверхтвердые полиморфы бора“ [4], в рамках которого предпринимают попытки создания „сверхтвердого бора“, например, с использованием техники высоких давлений и температур. Так, недавно синтезирован (при  $P \sim 9$  ГПа) так называемый гамма-бор ( $\gamma$ - $B_{28}$ ) [10], структура которого составлена из икосаэдров  $B_{12}$  и димеров  $B_2$ , а микротвердость (по Виккерсу) очень высока:  $H_V \sim 58$  ГПа.

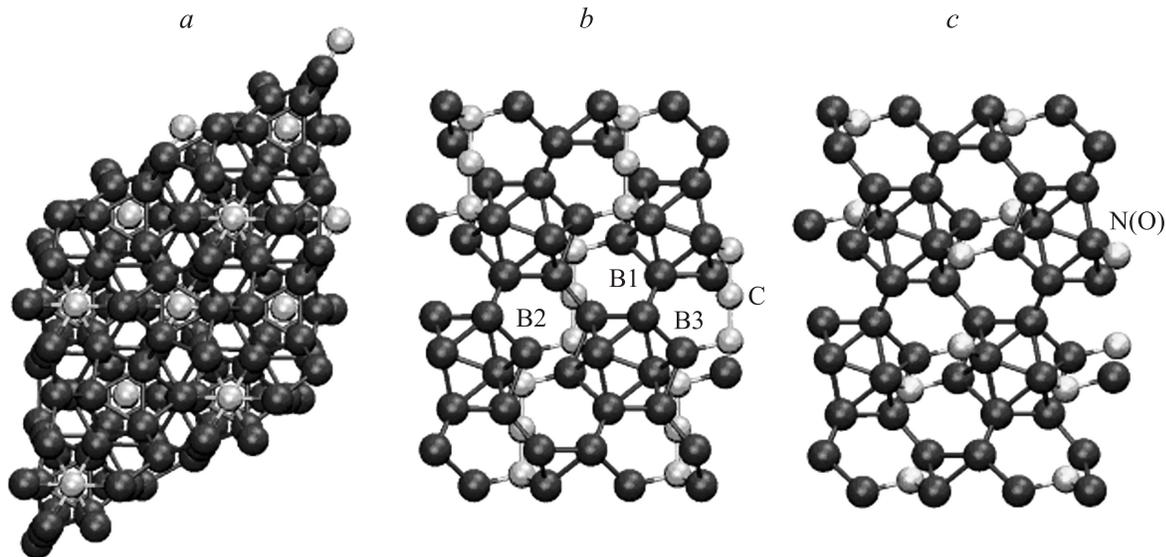
В рамках второго направления предметом исследований являются высшие бориды металлов, такие как  $AMB_{14}$ -фазы [7–9]. Экспериментально установлена весьма высокая твердость боридов  $AlMgB_{14}$  ( $H_V \sim 32$ – $35$  ГПа), еще более высокая твердость обнаружена для композитов  $AlMgB_{14} + Si$  ( $H \sim 35$ – $40$  ГПа) и  $AlMgB_{14} + TiB_2$  ( $H_V \sim 40$ – $46$  ГПа) [11].

Особую группу систем, включающих в качестве структурных блоков икосаэдры  $B_{12}$ , составляют так называемые низшие (икосаэдрические) субкарбиды ( $B_{12}C_3, B_{13}C_2$ ), субнитрид ( $B_{12}N_2$ ) и субоксид бора

( $B_{12}O_2$ ). Благодаря особенностям взаимодействий легких  $2p$ -элементов (C, N и O) с икосаэдрами  $B_{12}$  [11–13] эти фазы обнаруживают ряд интересных физических свойств [1–3]. Например, субоксид бора  $B_{12}O_2$  демонстрирует повышенную твердость  $H_V \sim 45$  ГПа [14], сопоставимую с твердостью кубического нитрида бора. В настоящее время эти фазы также привлекают большое внимание как компоненты новых композиционных материалов [15–18].

Наряду с экспериментальными исследованиями в последние годы значительную роль в изучении богатых бором икосаэдрических фаз получили методы вычислительной квантовой теории. Эти методы позволяют проводить корректные расчеты параметров упругости кристаллов — например, модулей сжатия  $B$ , сдвига  $G$  и Юнга  $Y$ , а также исследовать особенности их электронной структуры и параметров химической связи, что оказывается полезным, например, при анализе потенциала икосаэдрических фаз в качестве сверхтвердых и (или) несжимаемых материалов. Так, получаемые в рамках таких подходов модули  $B$ ,  $G$  и  $Y$  относятся к наиболее популярным индикаторам твердости [19–24]. Сведения об особенностях электронной структуры широко используют в контексте сформулированных авторами [22] „принципов дизайна“ сверхтвердых материалов, согласно которым искомым материал должен: 1) быть близок к изотропному; 2) иметь максимально высокую плотность валентных электронов  $n$ ; 3) обладать ковалентным типом межатомных связей; 4) подвижность дислокаций в нем должна быть минимальной.

С учетом указанного в настоящей работе в рамках единого метода SCC–DFTB предприняты систематические исследования структурных параметров, модулей сжатия  $B$  и особенностей электронной структуры икосаэдрических фаз: субкарбидов ( $B_{12}C_3, B_{13}C_2$ ), субнитрида ( $B_{12}N_2$ ) и субоксида бора ( $B_{12}O_2$ ).



**Рис. 1.** Фрагменты кристаллических решеток  $V_{12}C_3$  ( $a$  — вид вдоль оси  $c$ ,  $b$  — ортогонально оси  $c$ ) и  $V_{12}N_2$  и  $V_{12}O_2$  ( $c$ ). Указаны три неэквивалентных типа атомов бора ( $B1$ – $B3$ ), которые участвуют в организации связей  $B$ – $B$  в отдельных икосаэдрах  $V_{12}$  ( $B1$ ), связей  $B$ – $B$  между соседними икосаэдрами  $V_{12}$ – $V_{12}$  ( $B2$ ) и связей между икосаэдрами  $V_{12}$  и  $2p$ -атомами ( $C, N, O$ ) ( $B3$ ).

## 2. Модели и метод расчетов

Структуру исследуемых фаз  $V_{12}C_3$ ,  $V_{13}C_2$ ,  $V_{12}N_2$  и  $V_{12}O_2$  можно описать [1–3,12,13] как гексагональную упаковку икосаэдров  $V_{12}$ , между которыми расположены триатомные цепи  $C$ – $C$ – $C$  (для  $V_{12}C_3$ ) или димеры атомов азота (кислорода) — для  $V_{12}N_2$  и  $V_{12}O_2$  соответственно (рис. 1). Для субкарбида  $V_{13}C_2$  в промежутках между икосаэдрами  $V_{12}$  располагаются цепи  $2C$ – $B$ , которые могут быть [1–3] двух типов:  $C$ – $B$ – $C$  и  $B$ – $C$ – $C$ ; эти модификации в дальнейшем обозначим как  $V_{12}CBC$  и  $V_{12}BCC$  соответственно.

Расчеты указанных фаз (а также гексагональной модификации элементарного бора  $\alpha$ - $V_{12}$ ) проведены самосогласованным методом функционала электронной плотности в приближении сильной связи (SCC–DFTB) [25–27], реализованным в пакете программ deMon [28], с параметрами Слэтера–Костера для всех парных взаимодействий [29]. Геометрия исследуемых фаз была полностью оптимизирована методом градиентного спуска, включая оптимизацию векторов элементарных ячеек, с использованием периодических граничных условий.

В результате в рамках единого метода для серии богатых бором икосаэдрических фаз получены постоянные решетки  $a, c$ , объемы ячейки  $V_0$ , плотность  $\rho$ , а также параметры электронного спектра.

## 3. Результаты и обсуждение

Основные результаты расчетов представлены в таблице и на рис. 2–4.

На первом этапе мы рассмотрели относительную стабильность двух возможных модификаций субкарбида

$V_{13}C_2$ :  $V_{12}CBC$  и  $V_{12}BCC$ . Для этих оптимизированных структур получено, что разность их полных энергий  $\Delta E = E_{tot}(V_{12}CBC) - E_{tot}(V_{12}BCC)$  составляет около  $-0.495$  eV/atom, свидетельствуя о гораздо большей энергетической устойчивости модификации  $V_{12}CBC$ , содержащей межикосаэдрические цепи  $C$ – $B$ – $C$ .

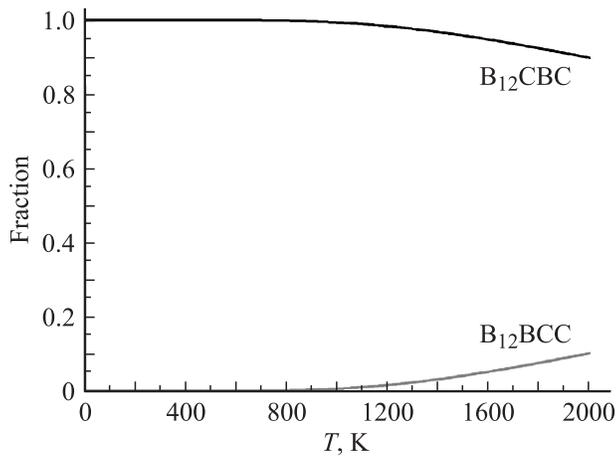
Однозначные экспериментальные данные об условиях формирования модификаций  $V_{12}CBC$  и  $V_{12}BCC$  (или, иными словами, межикосаэдрических цепей  $B$ – $C$ – $C$  и  $C$ – $B$ – $C$  в составе субкарбида  $V_{13}C_2$ ) в настоящее время отсутствуют [30]. Поэтому с использованием вычисленных величин  $\Delta E$  для обсуждаемых модификаций мы выполнили оценку их относительного содержания  $\omega$  в составе субкарбида  $V_{13}C_2$  в зависимости от температуры  $T$  по уравнению Больцмана

$$\omega_i = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right)},$$

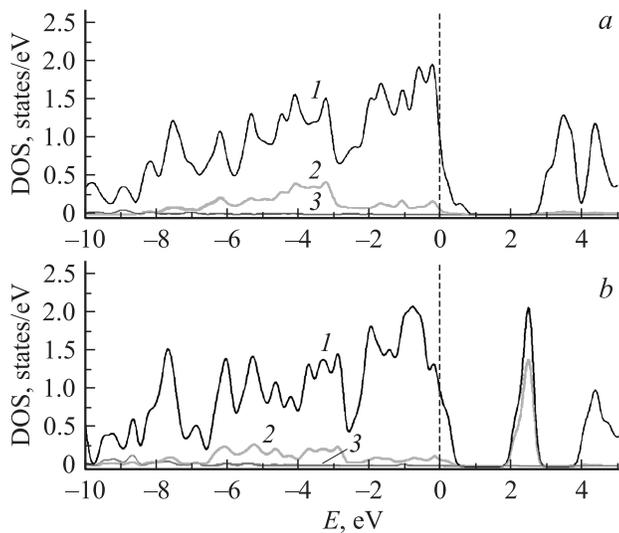
где  $g$  — статистический вес для заданного состава. Полученные данные (рис. 2) свидетельствуют о том, что

Параметры решетки  $a, c$ , объем ячейки  $V_0$ , плотность  $\rho$ , модули всестороннего сжатия  $B$  и величины запрещенной щели (ЗЩ) для субкарбидов ( $V_{12}C_3, V_{13}C_2$ ), субнитрида ( $V_{12}N_2$ ) и субоксида бора ( $V_{12}O_2$ ) в сравнении с  $\alpha$ - $V_{12}$  по данным SCC–DFTB-расчетов

Система	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V_0, \text{Å}^3$	$\rho, \text{g/cm}^3$	$B, \text{PGa}$	ЗЩ, eV
$\alpha$ - $V_{12}$	4.99	12.69	273.65	2.36	242	1.34
$V_{12}C_3$	5.53	12.31	326.02	2.53	335	1.56
$V_{12}N_2$	5.54	12.37	328.79	2.39	220	0
$V_{12}O_2$	5.39	12.66	318.52	2.53	271	3.45
$V_{12}CBC$	5.57	12.49	345.23	2.37	296	0
$V_{12}BCC$	5.67	12.42	336.19	2.44	336	0



**Рис. 2.** Долевые вклады модификаций  $V_{12}CBC$  и  $V_{12}BCC$  в составе субкарбида  $V_{12}C_2$  в зависимости от температуры.



**Рис. 3.** Полные плотности электронных состояний (1) для  $V_{12}CBC$  (a) и  $V_{12}BCC$  (b). Приведены также вклады плотностей состояний C 2p (2) и C 2s (3). Вертикальная линия — уровень Ферми  $E_F = 0$  eV.

в области достаточно низких температур (до  $\sim 800$  K) в составе субкарбида  $V_{13}C_2$  цепи В–С–С практически отсутствуют; даже при повышении температуры до  $T = 2000$  K их доля не будет превышать  $\sim 10\%$ .

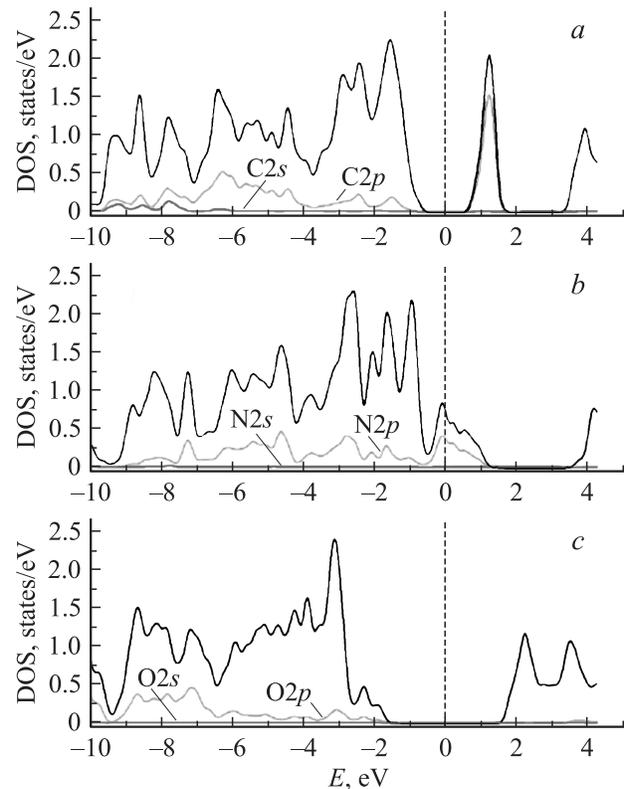
С другой стороны, наши оценки показали (см. таблицу), что субкарбид  $V_{13}C_2$ , в состав которого входят атомные цепи В–С–С, будет иметь модуль всестороннего сжатия  $B$  (336 GPa), заметно превышающий таковой ( $B \sim 296$  GPa) для альтернативной модификации  $V_{12}CBC$ , т. е. будет являться гораздо более несжимаемым материалом.

Как следует из расчетов электронной структуры (рис. 3), обе модификации ( $V_{12}CBC$  и  $V_{12}BCC$ ) будут проявлять металлоподобные свойства (см. также [30]). Верхний край их валентной зоны образован в основном  $2p$ -состояниями атомов бора, а наиболее заметные различия электронного строения заключаются в структуре

нижнего края полосы проводимости, где для  $V_{12}BCC$  в интервале от 2 до 3 eV выше уровня Ферми ( $E_F = 0$  eV) расположен интенсивный пик С  $2p$ -состояний, тогда как спектр незанятых состояний фазы  $V_{12}CBC$  в интервале от  $E_F$  до 5 eV содержит два отчетливых пика  $2p$ -состояний бора. Указанные особенности строения нижнего края полосы проводимости  $V_{12}CBC$  и  $V_{12}BCC$  могут быть полезными для экспериментальной идентификации фазового состава субкарбида  $V_{13}C_2$  — например, с помощью метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Полные и частичные плотности состояний  $V_{12}C_3$ ,  $V_{12}N_2$  и  $V_{12}O_2$  приводятся на рис. 4. Видно, что субкарбид  $V_{12}C_3$  является полупроводником (с ЗЩ  $\sim 1.6$  eV) в отличие от рассмотренных ранее модификаций более бедного по углероду субкарбида  $V_{13}C_2$ . Верхний край валентной зоны  $V_{12}C_3$  составлен  $V2p$ -состояниями, нижний край зоны проводимости —  $C2p$ -состояниями. Наоборот, для субнитрида  $V_{12}N_2$  уровень Ферми пересекает зону смешанных  $\{N2p + V2p\}$  состояний, т. е. эта фаза является металлоподобной. Для субоксида  $V_{12}O_2$  электронный спектр вновь получает полупроводниковый тип с широкой ЗЩ  $\sim 3.5$  eV. Нижний край зоны проводимости образован  $V2p$ -состояниями; эти же состояния (с примесью  $O2p$ -орбиталей) присутствуют вблизи верхнего края валентной зоны субоксида.

Таким образом, можно заметить определенную зависимость типа проводимости фазы от концентрации



**Рис. 4.** Полные плотности электронных состояний (жирная линия) для  $V_{12}C_3$  (a),  $V_{12}N_2$  (b) и  $V_{12}O_2$  (c). Приведены также вклады плотностей  $2p$ - и  $2s$ -состояний атомов С, N и O. Вертикальная линия — уровень Ферми  $E_F = 0$  eV.

валентных электронов  $\rho_e$ , когда при  $\rho_e = 46e$  ( $B_{12}N_2$ ) и  $47e$  ( $B_{13}C_2$ ) фазы будут проявлять металлоподобные свойства, а при  $\rho_e = 48e$  ( $B_{12}C_3$  и  $B_{12}O_2$ ) будут являться полупроводниками. Вероятно, проводящие свойства этих икосаэдрических фаз можно регулировать за счет изменения  $\rho_e$  — например, при частичном замещении в составе межикосаэдрических цепей субкарбида  $B_{13}C_2$  атомов углерода азотом или кислородом и т. д.

С другой стороны, из полученных данных следует, что тип  $2p$ -атомов, образующих такие цепи, играет определенную роль в формировании прифермиевских зон (рис. 3).

Согласно расчетам (см. таблицу), модули сжатия  $B$  рассмотренных фаз растут в последовательности  $B(B_{12}N_2) < B(B_{12}) < B(B_{12}O_2) < B(B_{12}CBC_2) < B(B_{12}C_3) < B(B_{12}BCC)$ . Следовательно, введение  $2p$ -атомов в межикосаэдрические поры элементарного бора может менять упругие характеристики различным образом — например, вести к понижению его модуля упругости (росту сжимаемости), как в случае  $B_{12}N_2$ , или способствовать резкому (на  $\sim 95$  GPa) росту модуля  $B$  — как это получено для субкарбидов  $B_{12}C_3$  и  $B_{12}BCC$ .

Таким образом, среди рассмотренных фаз наиболее несжимаемыми материалами являются упомянутые субкарбида  $B_{12}C_3$  и  $B_{12}BCC$ . С учетом упомянутой ранее широко используемой корреляции  $B \sim N_V$  [19–24] можно прийти к выводу, что эти субкарбида будут иметь максимальную твердость. Однако имеющиеся эксперименты [14] свидетельствуют о том, что максимальной твердостью обладает субоксид  $B_{12}O_3$ . Объяснить этот факт можно следующим образом.

Фундаментальный недостаток корреляций типа  $B \sim N_V$  заключается в различной природе этих величин: модули  $B$  описывают упругие свойства материалов, тогда как твердость связана с пластическими деформациями. В результате такие корреляции не всегда оказываются справедливыми. Проиллюстрировать этот факт можно следующим примером. Алмаз имеет очень большой модуль сжатия  $B \sim 442$  GPa и относится к ультранесжимаемым материалам: его сжимаемость  $\beta = 0.00226$  1/GPa [31,32]. Подобно алмазу металлический осмий, обладающий гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой, также имеет очень высокий модуль упругости (около 395–462 GPa) и малую сжимаемость  $\beta = 0.00253$ – $0.00217$  1/GPa [33–36]. Таким образом, сжимаемость ГПУ-Ос и алмаза сравнимы. С другой стороны, алмаз — сверхтвердый материал ( $H \leq 100$  GPa) [31,32], тогда как осмий относится к очень мягким материалам: его твердость не превосходит 3.9 GPa [33–36].

Воспользуемся другим индикатором твердости — плотностью валентных электронов  $n$ , величина которой, согласно [22], прямо пропорциональна твердости материала. Рассматриваемые нами фазы в зависимости от плотности валентных электронов ( $n = \rho_e/V_0$ ) образуют следующую последовательность:  $\alpha\text{-}B_{12}$  ( $n = 0.132$  e/Å<sup>3</sup>)  $<$   $B_{12}CBC$  ( $n = 0.136$  e/Å<sup>3</sup>)  $<$   $B_{12}N_2$  ( $n = 0.140$  e/Å<sup>3</sup>)  $\sim$   $B_{12}BCC$  ( $n = 0.140$  e/Å<sup>3</sup>)  $<$   $B_{12}C_3$  ( $n = 0.147$  e/Å<sup>3</sup>)  $<$   $B_{12}O_2$  ( $n = 0.151$  e/Å<sup>3</sup>). Тогда, согласно этому индикатору, введение всех рассматриваемых  $2p$ -атомов в межикосаэдрические поры элементарного бора будет способствовать росту его твердости, а максимальную твердость будет проявлять (в согласии с экспериментом) субоксид  $B_{12}O_2$ .

## 4. Заключение

В настоящей работе в рамках метода SCC–DFTB проведено сравнительное исследование структурных, упругих и электронных свойств серии богатых бором икосаэдрических фаз: субкарбидов ( $B_{12}C_3, B_{13}C_2$ ), субнитрида ( $B_{12}N_2$ ) и субоксида бора ( $B_{12}O_2$ ).

Установлено, что модификация  $B_{12}CBC$  субкарбида  $B_{13}C_2$  гораздо более стабильна в сравнении с альтернативной —  $B_{12}BCC$ , доля которой в составе  $B_{13}C_2$  даже при повышении температуры до  $\sim 2000$  K не будет превышать 10%. С другой стороны, оценки показали, что модуль всестороннего сжатия метастабильной модификации  $B_{12}BCC$  (336 GPa) заметно выше, чем для модификации  $B_{12}BCB$  (296 GPa).

Расчеты электронной структуры свидетельствуют о том, что тип проводимости исследуемых фаз зависит от концентрации валентных электронов, когда при  $\rho_e = 46e$  ( $B_{12}N_2$ ) и  $47e$  ( $B_{13}C_2$ ) фазы будут проявлять металлоподобные свойства, а при  $\rho_e = 48e$  ( $B_{12}C_3$  и  $B_{13}O_2$ ) являются полупроводниками. Высказано предположение, что проводящие свойства этих икосаэдрических фаз можно регулировать за счет изменения  $\rho_e$  — например, при частичном замещении в составе межикосаэдрических цепей субкарбида  $B_{13}C_2$  атомов углерода азотом или кислородом и т. д.

Расчеты показали, что введение  $2p$ -атомов в межикосаэдрические поры элементарного бора может изменять упругие характеристики различным образом. Так, для  $B_{12}N_2$  будет понижение модуля сжатия (рост сжимаемости) — как в случае  $B_{12}N_2$ ; для субкарбидов  $B_{12}C_3$  и  $B_{12}BCC$ , наоборот, следует ожидать резкого (на  $\sim 95$  GPa) роста модуля  $B$  (уменьшения сжимаемости). С другой стороны, используя индикатор твердости [22], можно полагать, что введение всех рассмотренных  $2p$ -атомов в межикосаэдрические поры элементарного бора будет способствовать росту его твердости, причем максимальную твердость будет проявлять субоксид  $B_{12}O_2$ .

## Список литературы

- [1] Boron and refractory borides / Ed. V.I. Matkovich. Springer-Verlag. Berlin (1977).
- [2] K.C. Buschveck. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. V. 13. Boron compound, elemental boron and boron carbides. Springer-Verlag. Berlin (1981).
- [3] А.Л. Ивановский. Успехи химии **6**, 511 (1997).
- [4] A.R. Oganov, V.L. Solozhenko. J. Superhard Mater. **31**, 285 (2009).
- [5] B. Albert, H. Hillebrecht. Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 8640 (2009).
- [6] R. Riedel. Adv. Mater. **6**, 549 (1994).
- [7] B.A. Cook, J.L. Harringa, T.L. Lewis, A.M. Russell. Scripta Mater. **42**, 597 (2000).
- [8] A.M. Russell, B.A. Cook, J.L. Harringa, T.L. Lewis. Scripta Mater. **46**, 629 (2002).
- [9] X. Jiang, J. Zhao, A. Wu, Y. Bai, X. Jiang. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 315 503 (2010).

- [10] E.Yu. Zarechnaya, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, Y. Filinshuk, D. Chernyshov, V. Dmitriev, N. Miyajima, A.El Goresy, H.F. Braun, S. Van Smaalen. I. Kantor, V. Prakapenka, M. Hanfland, A.S. Mikhaylushkin, I.A. Abrikosov, S.I. Simak. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 185 501 (2009).
- [11] V. Kevorkijan, S.D. Skapin, M. Jelen, K. Krnel, A. Meden. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **85**, 9501 (2006).
- [12] D. Emin. *J. Solid State Chem.* **17**, 1619 (2004).
- [13] T. Letsoalo, J.E. Lowther. *Physica B* **403**, 2760 (2008).
- [14] D.W. He, Y. Zhao, L. Daemen, J. Qian, T.D. Shen, T.W. Zerda. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 643 (2002).
- [15] H. Gou, L. Hou, J. Zhang, G. Sun, L. Gao, F. Gao. *Phys. Status Solidi B* **245**, 58 (2008).
- [16] H.Y. Gou, J.W. Xhang, F.M. Gao. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 505 211 (2008).
- [17] W. Hayami, S. Otani. *J. Solid State Chem.* **182**, 1856 (2009).
- [18] Z. Zakhariiev, M. Beshkova, V. Blaskov, I. Stambolova, C. Perchemliev. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **11**, 1533 (2009).
- [19] S. Veprek. *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 2401 (1999).
- [20] R. Riedel. *Adv. Mater.* **4**, 759 (1992).
- [21] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocauillon. *Ann. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001).
- [22] J.J. Gilman, R.W. Cumberland, R.B. Kaner. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* **24**, 1 (2006).
- [23] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, J. Hemley. *Phil. Mag. A* **82**, 321 (2002).
- [24] V.V. Ivanovskaya, A.L. Ivanovskii. *J. Superhard Mater.* **32**, 67 (2010).
- [25] G. Seifert, D. Porezag, T. Frauenheim. *Int. J. Quantum Chem.* **58**, 185 (1996).
- [26] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner. *Phys. Rev. B* **51**, 12 947 (1995).
- [27] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert. *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- [28] A.M. Köster, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, J.U. Reveles, D.R. Salahub, A. Vela, S. Patchkovskii. deMon, version 1.1. National Research Council, Ottawa (2004).
- [29] [http://www.dftb.org/parameters/download/matsci/matsci\\_0\\_2/](http://www.dftb.org/parameters/download/matsci/matsci_0_2/).
- [30] А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его соединения и сплавы. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург* (1997).
- [31] *The Properties of natural and synthetic diamond* / Ed. J.E. Field. Academic, London (1992).
- [32] *The nature of diamonds* / Ed. E.G. Harlow. Cambridge Univ. Press, N.Y. (1998).
- [33] T. Kenichi. *Phys. Rev. B* **70**, 012 101 (2004).
- [34] H. Cynn, J.E. Klepeis, C.S. Hoo. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 135 701 (2002).
- [35] C. Pantea, I. Mihut, H. Ledbeter, J.B. Betts, Y. Zhao, L.L. Daemen, H. Cynn, A. Migliori. *Acta Mater.* **57**, 544 (2009).
- [36] C. Panica, I. Stroe, H. Ledbetter, J.B. Betts, Y. Zhao, L.L. Daemen, H. Cynn, A. Migliori. *Phys. Rev. B* **80**, 024 112 (2009).