

Электронная структура кристаллообразующих фулборенов B_nN_n

© В.В. Покропивный^{*,**}, Л.И. Овсянникова^{*}, С.В. Ковригин^{*,**}

^{*} Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
Национальной академии наук Украины,
03142 Киев, Украина

^{**} Институт физики Тартуского университета,
51014 Тарту, Эстония

E-mail: avilon@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 12 декабря 2006 г.
В окончательной редакции 2 апреля 2007 г.)

Сформулирован общий подход к конструированию кристаллообразующих фуллереноподобных кластеров X_nY_n , из которых путем кополимеризации гранями могут быть построены и синтезированы цеолитоподобные ковалентные кристаллы с алмазоподобными sp^3 -связями. Построен ряд наименьших кристаллообразующих кластеров нитрида бора — фулборенов $B_{12}N_{12}$, $B_{16}N_{16}$, $B_{18}N_{18}$, $B_{24}N_{24}$, $B_{36}N_{36}$, $B_{60}N_{60}$. Методом ограниченного по спине Хартри-Фока (RHF) в базисе 6-31G рассчитаны их оптимизированная конфигурация, электронная структура, величина переноса заряда, ширина запрещенной щели, полная энергия, энергия когезии и построены карты электронной плотности. Сравнительный расчет фулборена $B_{60}N_{60}$ методом функционала электронной плотности (DFT) показал, что метод RHF/6-31G является оптимальным с точки зрения точности и эффективности.

Работа выполнена в соответствии с Государственной целевой программой C2-02 и при поддержке Эстонского фонда ESF Meede 1.1.

PACS: 31.15.-p, 36.40.-c, 61.46.+w

1. Введение

Фуллерены, молекулярные кристаллы из них (фуллериты), а также пленки, смазки, модифицированные фуллерены, фуллереновые квазикристаллы и другие фуллереновые материалы представляют значительный практический интерес. Следует признать, однако, что каких-то действительно уникальных свойств, ожидавшихся при их открытии, пока не обнаружено [1]. Причина этого в необычной икосаэдрической симметрии фуллеренов, которая не позволяет геометрически застроить пространство плотноупакованным образом, а следовательно, и получить новые аллотропные формы, ковалентно-связанные с гранями с необычными свойствами. Между тем, поиск и синтез таких материалов, состоящих из кластеров (cluster-assembled materials), признается одним из перспективных направлений наноматериаловедения [2]. В работе [3] полуэмпирическим методом MNDO впервые было рассчитано электронное строение бинарных полиэдрических кластеров или молекул типа X_nY_n симметрии T_h для $n = 12$ и T_d для $n = 16$, где $X = B, Al, Si$, $Y = N, P, C$, а также гомеоатомных кластеров C_{24} , Si_{24} , C_{32} , Si_{32} , образованных четырех- и шестичленными кольцами с чередующимися $X-Y$ -связями, на основании чего был сделан вывод об их стабильности и возможности существования. Начался поиск „магических“ кластеров, металлических и ковалентных, стабильных при некотором числе атомов n . Первые кристаллообразующие фуллереноподобные кластеры нитрида бора $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$, $B_{60}N_{60}$ были предложены в работах [3–5] и названы [4,5] фулборенами. Некоторые из них впоследствии синтезированы методом лазерной абляции гексагонального BN

и обнаружены методом пролетной масс-спектропии и высокоразрешающей электронной микроскопии [6,7]. Недавно синтезирован стабильный кластер $(CdSe)_{28}$ с вложенным в него кластером $(CdSe)_6$ [8], карбидные кластеры SiC, TiC, ZrC [9] и др.

Очевидно, что кристаллообразующие кластеры с общей формулой X_nY_n подобно фулборенам B_nN_n могут также состоять из других родственных соединений с гибридными sp^3 -связями типа IV–IV, III–V, II–VI. Чтобы из них можно было построить кристалл, кластеры должны иметь особенности [5], сформулированные в разделе [2]. Кристаллы, кополимеризованные гранями из таких кластеров, будут иметь пористую структуру типа цеолитов, так как в узлах решетки расположены не атомы, а молекулы, поэтому образуются поры не атомарного, а молекулярного размера. Таким образом, открывается возможность поиска нового класса аллотропных и полиморфных модификаций соединений типа IV–IV, III–V, II–VI — искусственных цеолитов. Примером может служить фуллерит с простой кубической решеткой (ПКФ), в узлах которой расположены кластеры углерода C_{24} , названный ПКФ- C_{24} [10], параметры которого совпадают с параметрами так называемого „кубического графита“, обнаруженного давно в минеральных отложениях кратера рис и синтезированного в работах [11,12]. Другой пример — фулборенит с решеткой сфалерита, в узлах которой расположены кластеры $B_{12}N_{12}$, названный гипералмазным фулборенитом (ГАФ- $B_{12}N_{12}$) [4,5], параметры которого совпадают с параметрами E -фазы нитрида бора, синтезированной в ряде работ [13–16]. Электронная структура таких кластеров рассчитана в работах [3,5,17], а кристаллов из

них — в работах [18,19]. Предложены кристаллические аллотропные модификации углерода, состоящие из кластеров $C_{28} = C_{20} + C_8$ [20], C_{28} [21,22], и многие другие.

Возникла необходимость систематического конструирования всех возможных кристаллообразующих кластеров типа X_nY_n и расчета их свойств. В работе [23] мы рассчитали электронную структуру кластера $X_{12}Y_{12}$ различного состава (C_{24} , $B_{12}N_{12}$, $Ga_{12}N_{12}$, $Zn_{12}O_{12}$, $Si_{12}C_{12}$).

Цель данной работы — сформулировать общий подход для конструирования кристаллообразующих кластеров, продемонстрировать его на некоторых кластерах нитрида бора, а также рассчитать их стабильную конфигурацию и электронную структуру.

2. Методика конструирования кристаллообразующих кластеров

Для образования алмазоподобных кристаллов с sp^3 -связями из кластеров, ковалентно-связанных гранями, кристаллообразующие кластеры типа X_nY_n быть объемными выпуклыми многогранниками, удовлетворяющими следующим условиям.

1) Правилу Эйлера $f + v = l + 2$, где f, v, l — число граней, вершин и ребер соответственно.

2) Грани должны содержать только четные четырех-, шести-, восьми-, десятичленные кольца (квадраты, гексагоны, октагоны, декагоны, и т.д.), т.е. в отличие от фуллеренов не должны содержать пятичленные кольца (пентагоны).

3) Правилу изолированного кольца (квадрата, октагона, декагона и др.), образующего кополимеризованную грань, по аналогии с правилом изолированных пентагонов в фуллеренах.

4) Число изолированных граней должно соответствовать сингонии кристалла. Если оно равно четырем, шести, восьми, двенадцати, то это приводит к симметрии соответственно тетраэдрической, кубической и гексагональной. Если соединять кластеры по этим граням с помощью тех же связей, что и в гранях, то можно получить плотноупакованные кристаллы с решеткой сфалерита (Сф), простой кубической (ПК), объемно-центрированной (ОЦК), гранецентрированной (ГЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ) соответственно. При образовании кристаллов путем кополимеризации гранями образуются сильные алмазоподобные sp^3 -связи, которые стабилизируют кристалл из кластеров, и если в кристалле все изолированные грани кополимеризованы, то все связи в кристалле будут алмазоподобными. Заметим, что отклонение углов между связями ($90-120^\circ$) в кластерах от равновесного значения 109.47° в решетке алмаза уменьшается путем релаксации атомов, что показывают квантово-механические расчеты.

5) Кластеры должны содержать только чередующиеся ковалентные связи типа $X-Y$, более стабильные, чем связи $X-X$ и $Y-Y$.

Условия 3, 5 являются критериями стабильности кластеров, а условия 2, 4 — критериями их кристаллообразующей способности.

Рассчитаем для примера наименьшие кристаллообразующие (4,6)-кластеры, состоящие из (c) квадратов и (h) гексагонов. Общее число граней равно $f = c + h$. Общее число ребер равно $l = (4c + 6h)/2$, так как каждый квадрат и гексагон имеют соответственно четыре и шесть ребер, каждое из которых принадлежит двум граням. Общее число вершин равно $v = (4c + 6h)/3$, так как каждая вершина принадлежит трем граням.

Подставляя эти значения в соотношение Эйлера, получим уравнение

$$c + h + (4c + 6h)/3 = (4c + 6h)/2 + 2.$$

Решение дает $c = 6$, причем число гексагонов h сокращается. Это означает, что в (4,6)-кластерах число квадратных граней должно быть равно или кратно шести, $c = 6i$, $i = 1, 2, 3, \dots$, а число гексагонов может быть произвольным. Последовательно перебирая i и задавая h в соответствии с сингонией кристаллов, можно получить

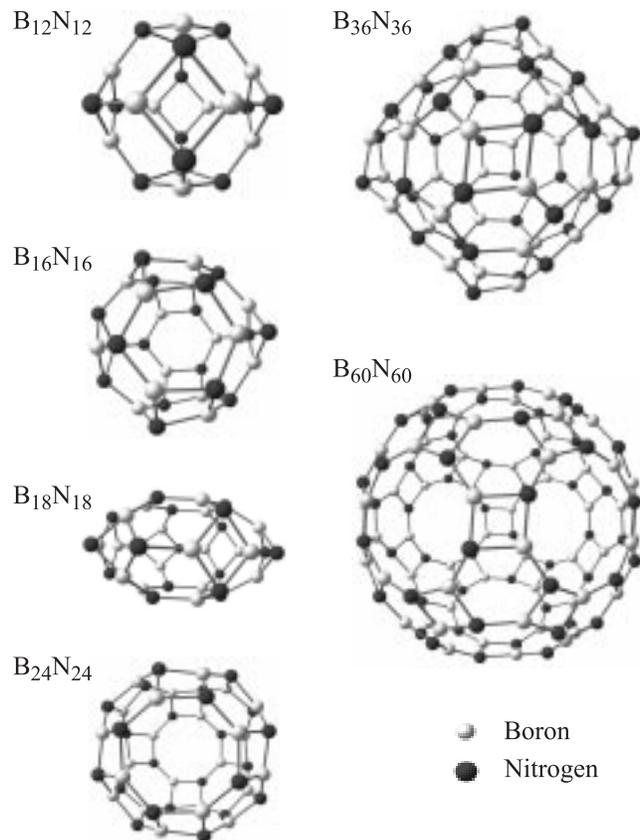


Рис. 1. Конфигурация кластеров B_nN_n после оптимизации: $B_{12}N_{12}$ — исходная симметрия T_h , исходных точек — 2, $6c + 8h$; $B_{16}N_{16}$ — исходная симметрия T_d , исходных точек — 4, $6c + 12h$; $B_{18}N_{18}$ — исходная симметрия D_{3h} , исходных точек — 6, $6c + 14h$; $B_{24}N_{24}$ — исходная симметрия O , исходных точек — 2, $12c + 8h + 6o$; $B_{36}N_{36}$ — исходная симметрия T_d , исходных точек — 6, $6c + 32h$; $B_{60}N_{60}$ — исходная симметрия T , исходных точек — 10, $30c + 20h + 12d$.

Таблица 1. Параметры наименьших кристаллообразующих (4,6)-кластеров (c, h, f, l, v — число квадратов, гексагонов, граней, ребер и вершин соответственно)

i	c	h	$f = c + h$	$l = (4c + 6h)/2$	$v = (4c + 6h)/3$	Кластер	Решетка
1	6	4	10	24	16	C_{16}, X_8Y_8	Сфалерит
		6	12	30	20	$C_{20}, X_{10}Y_{10}$	ПК
		8	14	36	24	$C_{24}, X_{12}Y_{12}$ (рис. 1)	ПК, ОЦК
		12	18	48	32	$C_{32}, X_{16}Y_{16}$ (рис. 1)	ПК, ГЦК/ГПУ
		14	20	54	36	$C_{36}, X_{18}Y_{18}$ (рис. 1)	ПК
2	12	4	16	36	24	$C_{24}, X_{12}Y_{12}$	ГЦК/ГПУ, Сфалерит
		6	18	42	28	$C_{28}, X_{14}Y_{14}$	ПК, ГЦК/ГПУ
		8	20	48	32	$C_{32}, X_{16}Y_{16}$	ГЦК/ГПУ, ОЦК
		12	24	60	40	$C_{40}, X_{20}Y_{20}$	ГЦК/ГПУ
3	18	4	22	48	32	$C_{32}, X_{16}Y_{16}$	Сфалерит
		6	24	54	36	$C_{36}, X_{18}Y_{18}$	ПК
		8	26	60	40	$C_{40}, X_{20}Y_{20}$	ОЦК
		12	30	72	48	$C_{48}, X_{24}Y_{24}$	ГЦК/ГПУ

полный набор всех возможных кристаллообразующих кластеров. В табл. 1 представлены наименьшие из них.

Подобные соотношения и таблицы могут быть получены и для других базовых негексагональных сеток. Например, из (4,6,8)-колец состоит кластер $X_{24}Y_{24}$ (рис. 1), а из (4,8,10)-колец — $X_{60}Y_{60}$ (рис. 1). Видно, что существуют изомеры — кластеры одного состава, но с различной структурой, например три изомера $V_{16}N_{16}$.

Итак, условия 1–5 задают общее число и структуру кристаллообразующих кластеров.

Используя далее диаграммы Шлегеля (плоские представления объемных кластеров), можно построить структуру этих кластеров, а задав длины связей, получить координаты отдельных атомов в кластере. Зная координаты образующих кластер атомов, можно рассчитать его электронную структуру и производные характеристики при помощи пакетов для квантово-химических расчетов, например GAMESS или Gaussian.

Следующим этапом является определение точечной и пространственной группы симметрии этих кластеров, из которой следует тип кристаллической решетки, которую могут образовывать эти кластеры. Зная координаты кристалла из кластеров, можно рассчитать электронные, упругие, оптические и другие свойства при помощи, например, программы WIEN.

3. Методика квантово-химических расчетов

Расчеты выполняли по программе PC GAMESS методом ограниченного по спине Хартри–Фока (RHF) с набором базисных функций 6-31 G (d).

Для сравнения был проведен расчет фулборена $B_{60}N_{60}$ с применением теории DFT (функционалы PBE91) и

оптимизированного устойчивого к корреляциям поляризованного базиса $cc-pVDZ$ с расщепленной валентностью [24]. Как показано в данной работе, расчет на основе метода Хартри–Фока требует на порядок меньше времени, чем расчет с использованием теории DFT.

Оптимизация геометрии проводилась методом градиентного спуска. В расчете кластера $V_{12}N_{12}$, например, после восьми полных циклов уровень остаточных сил не превышал 0.000237300 а.е., а полная энергия понизилась до $E_{tot} = -950.562644601$ а.е.

Самосогласование проходило в целом быстро и однозначно, без осцилляций, что объясняется в основном тем, что наши объекты имеют замкнутые по спине электронные оболочки, а химические элементы, образующие кластеры, строго не требовали использования диффузных функций в базисном наборе. Также в нем отсутствовали поляризационные функции, хотя это заметно исказило картину распределения электронной плотности около объектов, но качественно не повлияло на полученные данные.

Энергия когезии отдельных кластеров рассчитывалась как

$$E_C^M = U_{tot} - nE_B - nE_N,$$

где $E_B = -667.283867$ eV, $E_N = -1476.114412$ eV — полные энергии изолированных атомов бора и азота (в расчете методом DFT $E_B = -669.852735$ eV, $E_N = -1480.743833$ eV).

Ширина запрещенной щели Δ вычислялась как разность энергий наименьшей незанятой молекулярной орбитали (LUMO) и наивысшей занятой МО (HOMO).

Энергия одной парной связи B–N в молекуле рассчитывалась как $\varphi_{BN} = E_C^M/l$, где l — число ребер-связей в молекуле.

Энергия связи на один атом в молекуле равна $E_C^B = E_C^N = 3\varphi_{BN}/2$.

Таблица 2. Длины связей и углы между ними (c, h, o, d — квадраты, гексагоны, октагоны, декагоны соответственно)

Кластер	Длина связей, nm			Углы между связями, °			
				c	h	o	d
$V_{12}N_{12}$	c/h	h/h		BNB 80.7	BNB 111.1		
	0.148	0.143		NBN 98.0	NBN 125.8		
$V_{16}N_{16}$	c/h	h/h		BNB 79.17	BNB 111.6; 115.0		
	0.146	0.1451 0.1452		NBN 98.83	NBN 118.2; 125.8		
$V_{18}N_{18}$	c/h	h/h		BNB 76.5; 77.8	BNB 108.73–119.5		
	0.146 0.147	0.138 0.147		NBN 93.7; 101.8	NBN 118.4–125.54		
		0.149					
$V_{24}N_{24}$	c/h	c/o	h/o	BNB 82.5	BNB 115.0	BNB 130.5	
	0.148	0.146	0.142	NBN 96.7	NBN 123.1	NBN 136.1	
$V_{36}N_{36}$	c/h	h/h		BNB 78.42	BNB 112.3–117.8		
	0.145	0.142–0.146		NBN 99.24	NBN 117.6–125.6		
$V_{60}N_{60}$	c/h	c/d	h/d	BNB 83.6	BNB 117.4		BNB 144.7
	0.148	0.145	0.141	NBN 96.1	NBN 121.7		NBN 140.8
DFT $V_{60}N_{60}$	c/h	c/d	h/d	BNB 83.15	BNB 117.15		BNB 144.58
	0.1493	0.14602	0.1408	NBN 96.47	NBN 121.88		NBN 140.51

Таблица 3. Энергетические характеристики кластеров (c, h, o, d — квадраты, гексагоны, октагоны, декагоны соответственно)

Кластер	LUMO, eV	HOMO, eV	Δ , eV	Полная энергия молекулы U_{tot} , eV	Энергия одной парной X–Y-связи ϕ_{XY} , eV	Энергия когезии на атом $E_C^X = E_C^Y$, eV	Перенос заряда B^+, N^-
$V_{12}N_{12}$	3.361	–11.176	14.536	–25866.330	–4.043	–6.065	0.684, –0.684
$V_{16}N_{16}$	3.042	–10.757	13.799	–34493.464	–4.148	–6.222	0.679, 0.738, –0.682, –0.728
$V_{18}N_{18}$	2.264	–10.629	12.893	–38801.054	–4.072	–6.108	0.660, 0.702, 0.833, –0.602, –0.742, –0.851
$V_{24}N_{24}$	3.214	–10.786	14.000	–51743.183	–4.190	–6.284	0.689, –0.689
$V_{36}N_{36}$	3.603	–10.757	14.360	–77628.491	–4.316	–6.474	0.663, 0.763, 0.780, –0.681, –0.761, –0.764
$V_{60}N_{60}$	3.200	–10.446	13.647	–129367.403	–4.242	–6.363	0.688, –0.688
DFT $V_{60}N_{60}$	–1.086	–7.589	6.500	–129982.323	–5.258	–7.888	0.021, –0.021

Примечание. У кластеров $V_{12}N_{12}$, $V_{24}N_{24}$, $V_{60}N_{60}$ перенос заряда одинаков для атомов в вершинах пересечения всех типов граней кластера. Для кластеров $V_{16}N_{16}$, $V_{18}N_{18}$, $V_{36}N_{36}$ перенос заряда различен для атомов в различных вершинах пересечения граней $c/h/h$ - и $h/h/h$ -типа.

Визуализация выполнялась с помощью пакетов ChemCraft и Molekel32.

4. Результаты и анализ

Геометрическая конфигурация кластеров V_nN_n показана на рис. 1. Результаты расчета электронной структуры представлены в табл. 2, 3 и на рис. 2.

В результате оптимизации структура всех молекул слегка отклоняется от идеальной геометрической конфигурации и остается стабильной. Наибольшую деформацию испытывает кластер $V_{18}N_{18}$ — он сплющивается в эллипсоид. При этом длины связей и углы между ними на его экваторе и на полюсах заметно различаются.

Во всех кластерах возникает перенос заряда, гетерополярная и ионная составляющая межатомной связи, что приводит к гофрировке граней молекулы и отклонению

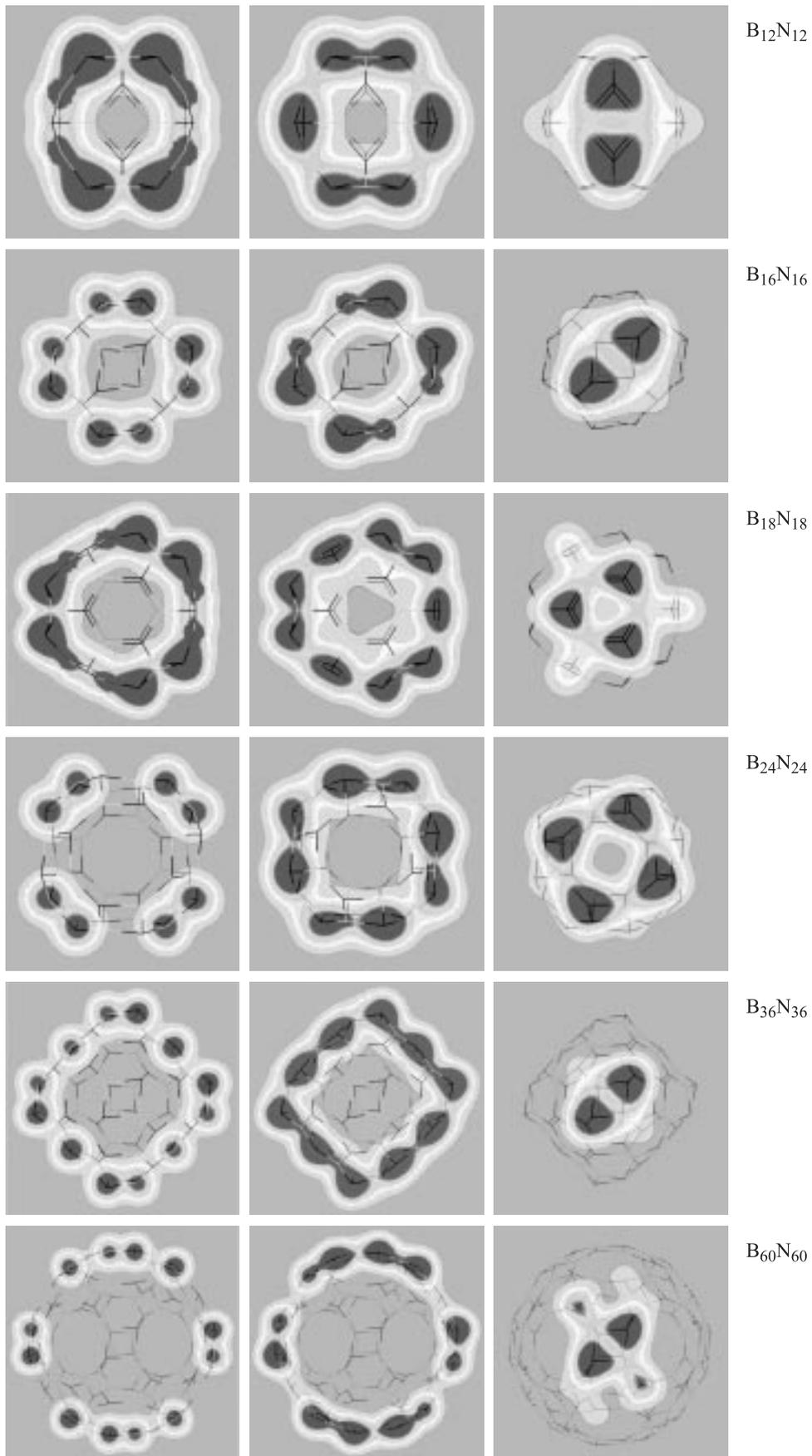


Рис. 2. Карты электронной плотности.

длин связей и углов от правильных геометрических. Ионы N^- выпячиваются наружу, а ионы B^+ уходят внутрь кластера, образуя двойной электрический слой. Отметим, что перенос заряда в табл. 3 для кластеров $B_{12}N_{12}$, $B_{24}N_{24}$, $B_{60}N_{60}$ одинаков для всех вершин, а для кластеров $B_{16}N_{16}$, $B_{18}N_{18}$ различен для разных вершин. Физически это означает, что в первом случае смещение атомов от геометрически правильных положений симметрично и сферическая форма сохраняется. Во втором случае симметрия понижается и сферическая форма нарушается. Например, кластер $B_{36}N_{36}$ после оптимизации принимает форму искаженного октаэдра.

Таким образом, конфигурация свободной гетеромолекулы слегка отклоняется от геометрически правильной. В кристалле же в результате подстройки молекул друг к другу возникает правильная симметричная конфигурация с плоскими гранями. Такая подстройка возможна в процессе формирования кристалла при кополимеризации, поскольку разность энергий между гофрированной и плоской симметричной конфигурациями служит избыточной энергией, которая освобождается в экзотермической безбарьерной реакции соединения молекул.

На рис. 2 представлены карты электронной плотности молекулярных орбиталей. Во всех кластерах происходит перераспределение электронов от B^+ к N^- . Возникает гетерополярная связь между ионами B^+-N^- (связующие орбитали) и отталкивание ионов B^+-B^+ и $N^- - N^-$ (разрыхляющие орбитали). Электронные облака для связи бор-азот у всех приведенных кластеров по структуре существенно не различаются. Заряды ионов меньше единицы, так что коллективизированные электроны смещаются, образуя анизотропные грушевидные электронные облака (связующие орбитали) и ковалентно-ионные связи B^+-N^- .

Расчетные значения энергии связи на атом близки к экспериментальному значению для гексагонального $h = BN - 4.00$ eV. Все кластеры остаются стабильными.

В табл. 2, 3 для сравнения представлены результаты расчета кластера $B_{60}N_{60}$ более точным *ab initio* методом DFT.

С одной стороны, видно, что геометрия кластера (длины связей, углы, гофрировка граней) в обоих методах примерно одинакова. Форма электронных облаков на картах электронной плотности для обоих случаев идентична — анизотропная, грушевидная с переносом обобществленных электронов в сторону азота.

С другой стороны, рассчитанные методом RHF/6-31G заряды на атомах бора и азота равны $4.312e$ и $7.688e$, а разность заселенностей составляет $3.376e$, в то время как расчет методом DFT дал следующие результаты: заряды $5.021e$ на боре, $6.979e$ на азоте, разность заселенностей равна $1.958e$. Таким образом, перенос заряда и ширина щели, рассчитанные этими методами (13.647 и 6.476 eV соответственно), существенно различаются. Полученные DFT-методом значения для энергии парной связи 5.2585 eV и энергии когезии 7.8877 eV дают возможность ввести поправочный коэффициент 1.24 для со-

ответствующих параметров остальных кластеров. Можно сделать вывод, что более совершенный метод DFT вносит в расчет этих величин качественные уточнения.

5. Выводы

1) Предложена методика конструирования кристаллообразующих атомных кластеров, из которых путем кополимеризации гранями можно построить ковалентно-связанные кристаллы. Этим методом можно теоретически сконструировать новый класс искусственных цеолитоподобных нанопористых кристаллов на основе полупроводниковых бинарных соединений типа IV, III–V, II–VI.

2) Впервые рассчитана электронная структура кристаллообразующих кластеров нитрида бора — фулборенов $B_{12}N_{12}$, $B_{16}N_{16}$, $B_{18}N_{18}$, $B_{24}N_{24}$, $B_{36}N_{36}$, $B_{60}N_{60}$, из которых могут быть построены цеолитоподобные нанопористые кристаллы фулборенитов.

3) Сравнительный расчет фулборена $B_{60}N_{60}$ методами DFT и RHF/6-31G показывает, что последний более быстродействующий метод может быть с достаточно хорошей точностью использован для расчета геометрии, полной энергии и энергии когезии, в то время как расчет ширины запрещенной щели может иметь оценочный характер.

Список литературы

- [1] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Боршевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе. Фуллерены. Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова „Экзамен“, М. (2005). 688 с.
- [2] G. Seifert. *Nature Mater.* **3**, 77 (2004).
- [3] И.В. Станкевич, А.Л. Чистяков, Е.Г. Гальперин, Н.П. Гамбарян. *ЖСХ* **36**, 976 (1995).
- [4] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный, В.В. Скороход, А.В. Курдюмов. Докл. НАН Украины **4**, 112 (1999).
- [5] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, G.S. Oleinik, A.V. Kurdyumov, T.S. Bartnitskaya, A.V. Pokropivny, A.G. Sisonyuk, D.V. Sheichenko. *J. Solid State Chem.* **54**, 212 (2000).
- [6] T. Oku, T. Hirano, M. Kuno, T. Kusunoe, K. Niihara. *Mater. Sci. Eng. B* **74**, 206 (2000).
- [7] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara, I. Narita. *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 597 (2001).
- [8] A. Kasuya, R. Sivamonan, Yu.A. Barnakov, I.M. Dmitruk, T. Nirasawa, V.R. Romanyuk, V. Kumar, S.V. Mamukin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R.V. Belosludov, V. Sundararsjan, Y. Kawazoe. *Nature Mater.* **3**, 99 (2004).
- [9] G. Chen, K. Tang, Y. Qian. *Int. J. Nanotechnology* **1**, 366 (2004).
- [10] В.В. Покропивный, А.В. Покропивный. *ФТТ* **46**, 380 (2004).
- [11] R.V. Aust, H.C. Drickamer. *Science* **140**, 817 (1963).
- [12] А.С. Смоляр, Ю.И. Созин, В.А. Бархоленко, С.Н. Малоштан, В.А. Куц, В.Г. Гурин, А.П. Архипов, А.Ю. Герасимов, Н.А. Развадовский, А.Н. Титенко. *Сверхтвердые материалы* **2**, 79 (2002).

- [13] С.С. Бацанов, Г.Е. Блохин, А.А. Дерibas. ЖСХ **6**, 227 (1965).
- [14] A. Sokolovska, A. Olszyna. J. Cryst. Growth **116**, 507 (1992).
- [15] V. Pokropivny, A. Smolyar, A. Pokropivny, V. Kuts, R. Parthc. In: Abstract of Conf. „Nanocarbon-05“. ANL, Illinois, USA (2005). P. 845.
- [16] В.В. Покропивный, А.С. Смоляр, А.В. Покропивный. ФТТ **49**, 562 (2007).
- [17] D.M. Sheichenko, A.V. Pokropivny, V.V. Pokropivny. Semicond. Phys. **3**, 550 (2000).
- [18] В.Л. Бекенев, В.В. Покропивный. ФТТ **48**, 1324 (2006).
- [19] В.В. Покропивный, В.Л. Бекенев. ФТП **40**, 656 (2006).
- [20] А.Л. Чистяков, И.В. Станкевич, А.А. Корлюков. ФТТ **47**, 184 (2005).
- [21] E. Kaxiras, L.M. Zeger, A. Antonelli, Y. Yuan. Phys. Rev. B **49**, 8446 (1994).
- [22] А.Н. Еняшин, В.В. Ивановская, Ю.Н. Микурин, А.Л. Ивановский. ФТТ **46**, 1522 (2004).
- [23] В.В. Покропивный, Л.И. Овсянникова. ФТТ **49**, 535 (2007).
- [24] E.R. Davidson. Chem. Phys. Lett. **260**, 514 (1996).