

МОНОКЛИННЫЕ КРИСТАЛЛЫ КАРБИДА БОРА

С.В. Коновалихин¹, В.И. Пономарёв¹, Г.В. Шилов², И.Д. Ковалёв¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, Россия
E-mail: ksv17@ism.ac.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Статья поступила 2 июня 2016 г.

С доработки — 29 июня 2017 г.

При рентгеноструктурных исследованиях (РСИ) карбида бора, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, обнаружены моноклинные монокристаллы. Это противоречит литературным данным, согласно которым кристаллы карбида бора являются гексагональными. По данным РСИ гексагональные и моноклинные кристаллы карбида бора имеют фактически одинаковые структуры. В статье обсуждается одна из возможных причин реализации моноклинных кристаллов карбида бора: понижение симметрии кристаллов является следствием искажения строения фрагментов структуры (икосаэдров и (или) трехатомных групп). В результате появляются отражения, которые у гексагональных кристаллов должны быть погашены. Для проверки предположения проведены расчеты теоретических рентгенограмм гипотетических кристаллов карбида бора с искаженными фрагментами. Результаты расчетов подтвердили нашу гипотезу.

DOI: 10.26902/JSC20170823

Ключевые слова: карбид бора, рентгеноструктурный анализ, структурное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

При рентгеноструктурном исследовании (РСИ) карбида бора, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), обнаружены моноклинные монокристаллы (1) [1] и (2) [2]. Наличие моноклинных кристаллов карбида бора противоречит литературным данным [3–17]. Нам известны результаты РСИ одиннадцати монокристаллов карбида бора, полученных разными методами [3–13]. В обзорах [9, 14–17] анализируются результаты РСИ более сотни поликристаллов карбида бора. Во всех работах [3–17] описываются гексагональные кристаллы с пространственной группой $R\bar{3}m$ (№ 166), состоящие из икосаэдров состава $B_{12-x}C_x$ ($0 \leq x \leq 1,6$) и трехатомных групп $B_{3-y}C_y$ ($1 \leq y \leq 2$), связанных между собой ковалентными связями. Аналогичные данные были получены нами при РСИ монокристалла [10] и поликристаллов [18–20] карбида бора, полученных методом СВС. Сопоставление структур моноклинных и гексагональных кристаллов показало, что их кристаллические структуры совпадают (рис. 1). Сопоставление некоторых длин связей выявило их совпадение в пределах погрешности эксперимента (см. таблицу). Например, по литературным данным длина связи в трехатомной группе варьируется от 1,440 [6] до 1,418 Å [10], а длина связи B—B между икосаэдрами изменяется от 1,742 [5] до 1,705 Å [10]. Близки и значения длин связей в икосаэдрах. Например, значение средней длины связи в икосаэдрах карбида бора лежит в интервале 1,79–1,81 Å [10].

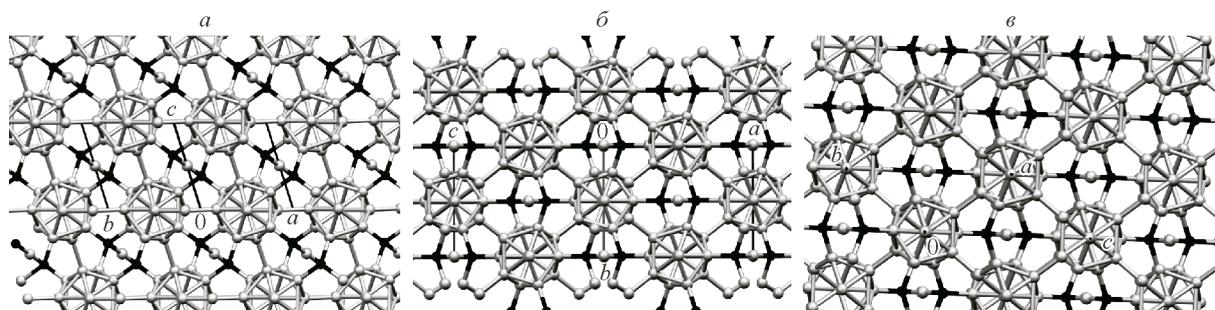


Рис. 1. Фрагменты кристаллических структур карбидов бора **1** (а), **2** (б) и **4** (в).
Атомы С показаны черными сферами, атомы В — серыми

В [21, 22] сообщается о результатах квантово-химических расчетов (КХР), согласно которым при нормальных условиях более энергетически выгодными являются моноклинные кристаллы карбида бора. Параметры ячейки моноклинного кристалла (**3**), предсказанные теоретически, в этих работах совпали с данными РСИ моноклинного кристалла (**1**) (см. таблицу). Теоретически предсказано, что карбид бора состава $B_{12}C_3$ должен иметь фазовый переход (ФП) при 712—720 К, который сопровождается преобразованием моноклинных кристаллов в гексагональные. Позднее существование ФП при 712 К было подтверждено экспериментально методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и изменениями спектра КР [17],

*Параметры ячейки монокристаллов и некоторые длины связей
в моноклинных (**1**—**3**, **5**—**7**) и гексагональном (**4**) кристаллах карбида бора*

Параметр	Карбит бора						
	1	2	3	4	5 ¹	6 ¹	7 ¹
Ссылка	[1]	[2]	[23]	[8]	[Данная работа]	[Данная работа]	[Данная работа]
<i>a</i> , Å	8,668(1)	8,746(1)	8,771	5,601(1)	8,687(7)	8,655(5)	8,691(6)
<i>b</i> , Å	5,162(1)	5,625(1)	5,053	5,601(1)	5,144(7)	5,605(4)	5,599(2)
<i>c</i> , Å	5,596(2)	13,592(2)	5,602	12,073(2)	5,611(3)	13,647(10)	13,506(2)
β , град.	60,71(2)	94,38(1)	61,17	90	60,06(1,2)	94,7(1)	94,5(1)
<i>V</i> , Å ³	217,8(3)	666,7(3)	217,5	328,0(3)	217,3(9)	659,8(7)	655,2(5)
Пр. гр.	<i>Cm</i>	<i>C2/m</i>	<i>Cm</i>	<i>R</i> ̄ <i>3</i> <i>m</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>
$C(sp^3)$ —B ²	1,436(5)	1,441(2), 1,441(3), 1,442(2)	—	1,44 ⁵	—	—	—
B—B ³	1,793(3)	1,798(2)	—	1,80 ⁵	—	—	—
B—B ⁴	1,723(3)	1,726(3), 1,728(2), 1,730(2), 1,736(2)	—	1,73 ⁵	—	—	—

¹ Гипотетический кристалл, метрика ячейки которого рассчитана по положению отражений, возникающим при различных искажениях структуры.

² Длина связи в трехатомной группе. В кристаллах **1** и **4** одна кристаллографически независимая связь, в кристалле **2** — четыре.

³ Средняя длина связи в икосаэдре.

⁴ Длина связи между икосаэдрами. В кристалле **2** таких связей четыре.

⁵ Погрешности в определении длин связей не приведены.

23]. По данным [17, 21—23], строение моноклинных и гексагональных кристаллов различаются только отсутствием оси симметрии третьего порядка в первом.

Нами установлено, что элементарную ячейку моноклинного кристалла **2** можно преобразовать в ячейку кристалла **1** с помощью матрицы.

$$\begin{matrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/3 & 0 & 1/3 \end{matrix}$$

После преобразования параметры ячейки становятся следующими: $a = 8,746(4)$, $b = 5,625(8)$, $c = 5,197(12)$ Å, $\gamma = 60,36(1)^\circ$, $V = 222,2(1)$ Å³. В свою очередь, элементарная ячейка кристалла **1** может быть преобразована в ячейку гексагонального кристалла с помощью матрицы.

$$\begin{matrix} 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \end{matrix}$$

В результате преобразований получается ячейка с параметрами: $a = 5,591(3)$, $c = 12,103(9)$ Å, $\alpha = 90,15(9)$, $\beta = 90,0$, $\gamma = 120,16(6)^\circ$, $V = 328,22(9)$ Å³. Возможность перехода от моноклинных кристаллов к гексагональным подтверждает близость их строения. С другой стороны, выбор моноклинной ячейки обусловлен наличием отражений, которые у гексагональных кристаллов должны быть погашены. Правила погасания для кристаллов пр. гр. $R\bar{3}m$ следующие: должны существовать только отражения с индексами $h - k + l = 3n$ ($-h + k + l = 3n$). Если при РСИ кристалла обнаруживаются отражения с индексами, не подчиняющимися этому правилу, то симметрия кристаллов понижается. Ранее присутствие "погашенных" отражений в гексагональных кристаллах карбида бора отмечалось в [12, 24, 25].

Нами предположено, что понижение симметрии гексагональных кристаллов происходит вследствие внедрения атома С в разные фрагменты структуры неупорядоченно. Вопрос о месте внедрения атомов С в карбид бора дискутируется с 1941 г. по настоящее время [3, 4, 8, 11, 14—20]. Однозначного ответа на вопрос нет. Проблема осложняется тем, что атомы С и В имеют очень близкие атомные факторы рассеяния, поэтому при РСИ монокристалла различить их невозможно. В [19, 20] нами предположено, что атом С может внедряться в карбид бора неупорядоченно. Сопоставление данных РСИ моно- и поликристаллов позволило найти экспериментальные доказательства этой гипотезы, например, несовпадение метрики ячейки кристаллов карбида бора одинакового состава. Нами предположено, что неупорядоченное внедрение углерода во фрагменты структуры может приводить к понижению симметрии. Образование таких кристаллов наиболее вероятно в процессе СВС, поскольку реакция сопровождается высокой, до 100 град./с, скоростью охлаждения образцов.

Проверке этой гипотезы посвящена данная работа. В качестве основного метода проверки нашей гипотезы использовано кристаллохимическое моделирование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные нами кристаллы получены методом СВС магнитермическим способом. Описание синтеза приведено в [1, 19, 20]. Исходя из состава реагентов предполагалось, что кристаллы **1** и **2** имеют состав $B_{12}C_3$.

Для РСИ кристаллов **2** был отобран монокристалл черного цвета в виде тонкой пластины размерами $0,5 \times 0,1 \times 0,3$ мм. Основные кристаллографические данные приведены в таблице. Предварительное РСИ, включающее в себя отбор кристаллов пригодных для рентгенодифракционного эксперимента, определение сингонии и параметров элементарной ячейки, проводилось на четырехкружном автоматическом дифрактометре КМ-4 (KUMA DIFFRACTION, MoK α -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование, $(2\theta)_{max} = 14,00^\circ$) при комнатной температуре. Из пяти кристаллов отобран монокристалл, использованный для рентгенодифракционного эксперимента на CCD дифрактометре Agilent XCalibur с детектором EOS (Agilent Technologies

UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England). Сбор, обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены в программе CrysAlis PRO [Agilent (2011). CrysAlis PRO. Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England]. Эксперимент проводили при температуре 150 K.

Структура определена прямым методом по программе SHELXS [26] и серией последующих *F*-синтезов по программе SHELXL [27]. Все атомы структуры уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении. Ограничения на уточняемые параметры не вводились. Координаты атомов и длины связей переданы в редакцию.

РСИ поликристаллов карбida бора проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М с графитовым монохроматором на вторичном пучке и излучении CuK_α . Регистрацию дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 18\text{--}40^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и временем набора в точке 2 с. На экспериментальной рентгенограмме (рис. 3, *a*) присутствует отражение 111 Si. Кремний в количестве 20 вес.% добавляли в исследуемый образец в качестве внутреннего стандарта для точного определения параметров ячейки.

Поиск матриц перехода осуществлялся с помощью программы AREN-90 [28].

Расчеты теоретических рентгенограмм осуществляли с помощью программы Mercury [29], версия 3.5.2. При расчете теоретической рентгенограммы задаются параметры ячейки кристаллов, пространственная группа и кристаллографические координаты атомов. Для расчетов выбраны результаты РСИ гексагональных кристаллов состава B_{12}C_3 (**4**) из работы [8]. Выбор обусловлен тем, что ячейка этого монокристалла наиболее близка к параметрам ячейки монокристаллов **1** и **2**, преобразованным с помощью матриц в гексагональную ячейку.

Для объяснения принципа кристаллохимического моделирования, использованного нами в данной работе, необходимо краткое описание кристаллической структуры карбida бора. Кристаллы карбida бора относятся к гексагональной сингонии и имеют пространственную группу $R\bar{3}m$. Параметры ячейки лежат в интервале $a = 5,594\text{--}5,672 \text{ \AA}$, $c = 11,977\text{--}12,164 \text{ \AA}$, $V = 324,5\text{--}338,3 \text{ \AA}^3$ [3—13]. В независимой области элементарной ячейки располагаются четыре атома: два в икосаэдре, два в трехатомной группе. Структура монокристаллов не изменяется при понижении температуры до 12 K [9]. Вид рентгенограмм поликристаллов не претерпевает существенных изменений при повышении температуры до 1773 K [30, 31]. Варьирование углерода в кристалле влияет на метрику ячейки. Однако установить строгую зависимость между метрикой ячейки и составом до сих пор не удалось [14—17, 19, 20].

Для упрощения сопоставления структур карбida бора разного состава часто используется понятие структурообразующей единицы (СЕ). В СЕ включают 15 атомов, 12 из них образуют икосаэдр состава $\text{B}_{12-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1,6$), а три атома — трехатомную группу состава B_{3-y}C_y ($1 \leq y \leq 2$). В кристаллах гексагональной сингонии в элементарной ячейке расположено три СЕ (рис. 2), т.е. 45 атомов. Химический состав карбida бора обычно приводят в виде состава СЕ, например,

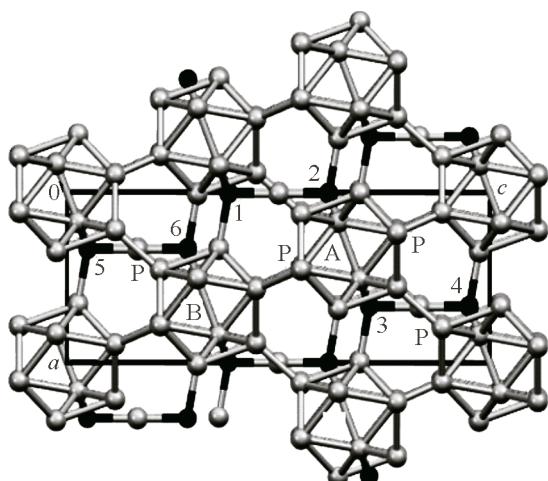


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры **4** на плоскость $0ac$ ячейки.

На рисунке обозначены элементы и атомы структуры, положение которых изменялось при расчетах теоретических рентгенограмм гипотетических кристаллов. Буквами А и В обозначены икосаэдры, в полярные позиции которых (P) внедрялись атомы С

$B_{12}C_3$ или B_4C . По спектральным данным (ИК, КР и ЯМР спектроскопия) в трехатомной группе карбида бора любого состава всегда есть один атом В и один атом С [16, 17, 32, 33]. Поэтому более правильно состав СЕ описывать формулой $(B_{12-x}C_x)(B_{3-y}C_y)$ ($0 \leq x \leq 1,4$; $1 \leq y \leq 2$).

В данной работе рассмотрено три теоретических модели 5—7. В модели 5 состав ячейки был задан $[(B_{12})(CB_2)]_2(B_{12})(C_2B)$. Относительно направления $0 \rightarrow c$ ячейки трехатомные группы располагались в порядке С—В—В в одном фрагменте и В—В—С в другом. В модели 6 состав ячейки был задан $[(B_{11}C)(C_2B)]_2(B_{12})(C_2B)$. Атомы С занимали полярные неэквивалентные позиции в икосаэдрах. В модели 7 состав ячейки был задан $[(B_{11}C)(CB_2)]_2(B_{12})(C_2B)$. В этой модели объединены особенности строения моделей 5 и 6.

В высокосимметричной гексагональной структуре воспроизвести локальные изменения в одной или двух СЕ, оставляя третью неизменной, невозможно. По этой причине расчеты теоретических рентгенограмм проводили в триклинной сингонии, где все 45 атомов являются кристаллографически независимыми.

В расчетах модельной структуры две трехатомные группы имели состав С—В—В, а одна С—В—С. Учтено, что связи С—В короче связей В—В. Для групп состава С—В—В задано изменение кристаллографических координат концевых атомов В, при котором связь В—В увеличена с 1,43 до 1,52 Å. Выбранная нами длина связи С—В близка к экспериментальному значению длины аналогичной связи в бороуглеродных системах с делокализованной системой электронов. Например, в аналогах графена состава $C_{12-x}B_x$ ($x \leq 0,25$) длина связи С—В равна 1,55 Å [34]. Связи в трехатомной группе являются системой с делокализованными электронами: на две ковалентные связи приходится 5 электронов [33, 35, 36]. В модельной структуре атомы трехатомных групп, обозначенные на рис. 2 цифрами 1 и 4, были заданы как смещенные атомы бора. Выбор именно этих атомов для замещения сделан с учетом варианта понижения симметрии, связанного с разной ориентацией трехатомных групп относительно оси c ячейки.

Согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям, наиболее вероятным местом внедрения атомов С в икосаэдр карбида бора являются полярные атомы икосаэдров [16, 17, 33, 35—40]. На рис. 2 некоторые из них обозначены буквами Р. Смоделировать внедрение атома С в икосаэдр оказалось сложнее. Замена связи В—В между икосаэдрами на связь С—В сокращает расстояние между икосаэдрами. С другой стороны, смещение полярного атома к соседнему икосаэдру вызывает удлинение пяти связей этого атома внутри икосаэдра, что противоречит данным РСИ о том, что объем икосаэдра состава $B_{11}C$ меньше объема икосаэдра кристаллов состава B_{12} [10]. Нами были подобраны изменения координат атомов, входящих в икосаэдр, которые связь между икосаэдрами уменьшают на 0,04 Å, а сокращение связей внутри икосаэдра не превышает 0,006 Å. При этом удлинение связей В—В внутри деформированного икосаэдра оказалось меньше 0,002 Å, а максимальное увеличение объема не превышало 0,07 Å³. При моделировании внедрение атомов С было проведено в два икосаэдра, входящих в элементарную ячейку. На рис. 2 они обозначены буквами А и В. Геометрия третьего икосаэдра (в его центре на рис. 2 находится точка 0 ячейки) не изменилась.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе исследований было проведено сопоставление экспериментальной и теоретической рентгенограмм карбида бора состава $B_{12}C_2$ (рис. 3). Установлено, что теоретическая рентгенограмма, рассчитанная по данным РСИ монокристалла 4 (см. рис. 3, б), совпадает с экспериментальной как по угловым положениям отражений, так и по отношению интенсивностей. Не изменяется вид теоретической рентгенограммы при переходе к триклинной ячейке с 45 кристаллографически независимыми атомами (см. рис. 3, в) и тремя СЕ. Сопоставление вида экспериментальных и теоретических рентгенограмм показывает, что выбранный нами метод расчета адекватно воспроизводит эксперимент. Последнее позволяет утверждать, что изменения вида рентгенограмм, вызванные вариациями структуры, не являются расчетным эффектом.

Затем были проведены расчеты теоретических рентгенограмм трех видов карбида бора: с двумя искаженными икосаэдрами, с двумя искаженными трехатомными группами и одновре-

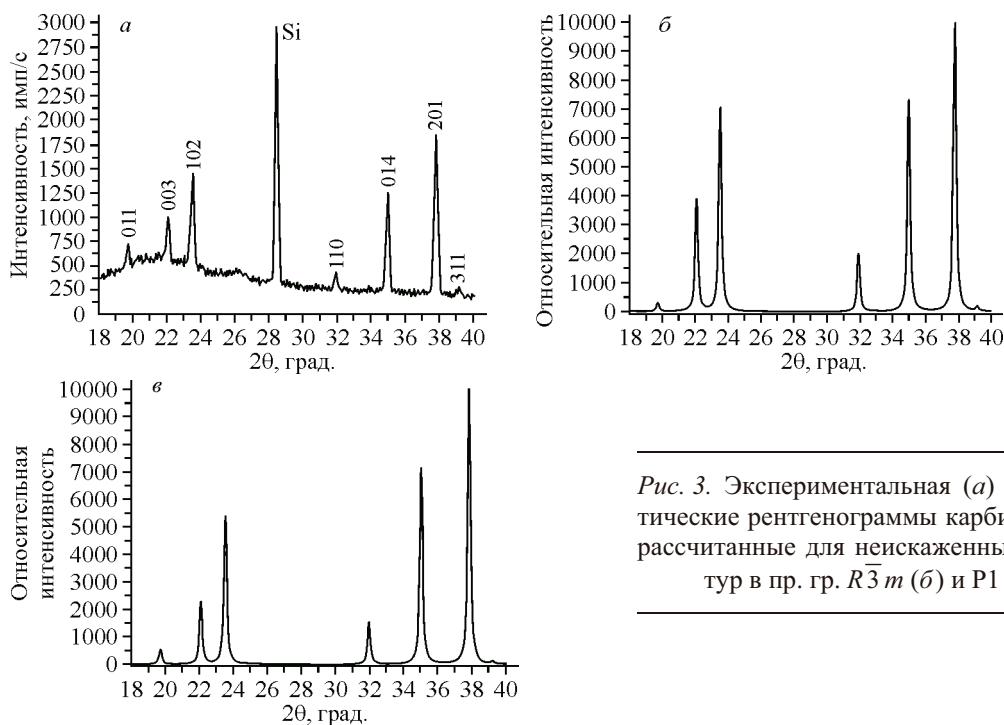


Рис. 3. Экспериментальная (а) и теоретические рентгенограммы карбида бора, рассчитанные для неискаженных структур в пр. гр. $R\bar{3}m$ (б) и $P1$ (в)

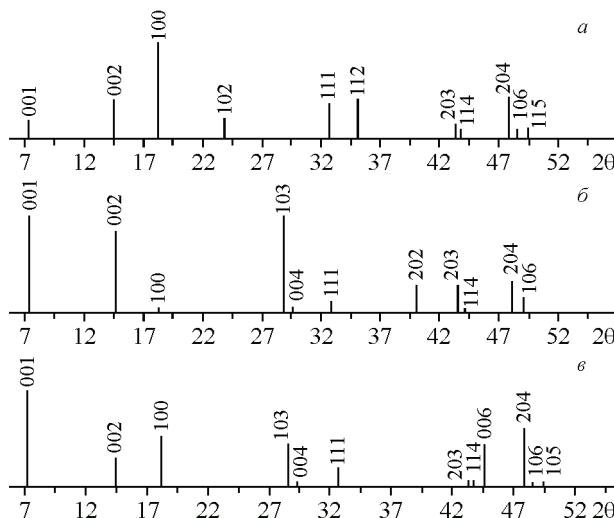


Рис. 4. Штрих-диаграмма гипотетических кристаллов карбида бора с двумя искаженными трехатомными группами (а), двумя искаженными икосаэдрами (б) и двумя искаженными трехатомными группами и двумя искаженными икосаэдрами (в). Для наглядности из диаграмм удалены отражения с индексами 011, 003, 102, 110, 014, 201, 311. Эти отражения являются основными при идентификации гексагональной структуры карбида бора при РСИ поликристаллов

менным искажением двух трехатомных групп и двух икосаэдров. Расчеты показали, что любые искажения фрагментов структуры вызывают появление новых отражений (рис. 4). Отражения с такими индексами должны быть погашены в пр. гр. $R\bar{3}m$.

По угловым положениям "запрещенных" отражений, появившимся при искажении только трехатомных групп, были рассчитаны параметры ячейки моноклинного кристалла 5 (см. таблицу). По угловым положениям отражений, возникшим только при искажении икосаэдров, были проведены расчеты метрики ячейки кристалла 6. При расчете кристаллов 7 были использованы угловые положения отражений, появившихся при искажении строения как трехатомных групп, так и икосаэдров. При проведении расчетов параметров ячейки гипотетических кристаллов 5—7 отражения с индексами 011, 003, 102, 110, 014, 201, 311 были исключены. В таблице приведены результаты расчетов с наилучшим совпадением параметров гипотетических кристаллов с параметрами ячейки моноклинных кристаллов 1 и 2.

Полученные данные подтверждают нашу гипотезу о том, что понижение симметрии до моноклинной может возникать за счет искажения строения фрагментов структуры (икосаэдров

и (или) трехатомных групп). Искажение строения отдельных фрагментов структуры является следствием внедрения атомов С в различные позиции икосаэдров и трехатомных групп. Последнее вызывает появление отражений, понижающих симметрию.

В пользу нашего предположения говорят результаты изучения физико-химических свойств карбида бора. До настоящего времени не обнаружено заметных изменений строения [29, 30] и свойств карбида бора при изменении внешних условий [9, 12, 14, 16, 17].

ВЫВОДЫ

Сопоставление экспериментальных и теоретических рентгенограмм гексагональных и моноклинных кристаллов показало, что искажение строения отдельных фрагментов структуры карбида бора может вызывать появление отражений, формально понижающих симметрию кристалла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Штейнберг А.С., Радучев В.А., Денисевич В. В. и др. // Докл. АН СССР. – 1991. – **317**. – Р. 370.
- Коновалихин С.В., Пономарев В.И., Ковалев Д.Ю. // III Междунар. конф. "Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике". – Черноголовка, 2016.
- Жданов Г.С., Севастьянов Н.Г. // Докл. АН СССР. – 1941. – **32**, № 6. – С. 832.
- Clark H.K., Hoard J.L. // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – **65**. – Р. 2115.
- Yakel H.L. // Acta Crystallogr. – 1975. – **B31**, N 7. – Р. 1797.
- Kirfel A., Gupta A., Will G. // Acta Crystallogr. – 1979. – **B35**, N 5. – Р. 1052.
- Will G., Kossobutzki K.H. // J. Less-Common Metals. – 1976. – **47**. – Р. 43.
- Morosin B., Aselage T.L., Feigelson R.S. // Mater. Res. Soc. Symposia Proceed. – 1987. – **97**. – Р. 145.
- Morosin B., Kwei G.H. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 19. – Р. 8031.
- Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // Журн. неорган. химии. – 2009. – **54**, № 2. – С. 1.
- Sologub O., Michie Yu., Mori T. // Acta Crystallogr. Sect E. Struct Rep Online. – 2012. – **68** (Pt 8). doi: 10.1107/S1600536812033132
- Dera P., Manghani M.H., Hushur A. et al. // J. Solid State Chem. – 2014. – **215**. – Р. 85.
- Mondal S., Bykova T., Dey S. et al. // Sci. Rep. – 2016. – **6**. – Р. 19330. <http://dx.doi.org/10.1038/srep19330>
- Thevenot F. // J. Europ. Ceram. Soc. – 1990. – **6**, N 4. – Р. 205.
- Gosset D., Colin M. // J. Nuclear Mater. – 1991. – **183**, N 2. – Р. 161.
- Domnich V., Reynaud S., Haber R.A., Chowalla M. // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – **94**, N 11. – Р. 3605.
- Werheit H. // Solid State Sci. – 2016. – **60**. – Р. 45.
- Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Vershinnikov V.I., Konovalikhin S.V. // Intern. J. of SHS. – 2012. – **21**, N 2. – Р. 134.
- Пономарев В.И., Ковалев И.Д., Коновалихин С.В., Вершинников В.И. // Кристаллография. – 2013. – **58**, № 3. – С. 420.
- Kovalev I.D., Ponomarev V.I., Konovalikhin S.V. et al. // Intern. J. of SHS. – 2015. – **24**. – Р. 33.
- Widom M., Huhn W.P. // Solid State Sci. – 2012. – **14**. – Р. 1648.
- Yao S., Huhn W.P., Widom M. // Solid State Sci. – 2015. – **47**. – Р. 21.
- Werheit Y., Hoffmann S., Gerlach G. et al. // Substainable Industrial Processing Summit. – 2015. – **8**. – Composite, Quasi-Crystals and Nanomaterials. – Р. 183.
- He J.L., Shen Z.Q., Wu E. et al. // J. Alloys Comp. – 2007. – **237**. – Р. 238.
- Yu Z.-Y., Fu X., Zhu J. // Scince China Tech. Sci. – 2001. – **54**. – Р. 2119.
- Sheldrick G.M. SHELX-86. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambrige, England, 1986.
- Sheldrick G.M. SHELXL-93. Program for the refinementof crystal structures. Univ. of Gottingen, Germany, 1993.
- Андреанов В.И. // Кристаллография. – 1987. – **32**. – С. 228.
- Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2008. – **41**. – Р. 466.
- Yakel H.L. // J. Appl. Crystallogr. – 1973. – **6**. – Р. 471.
- Pilladi T.R., Panneerselvam G., Anthonyamy S., Ganesan V. // Ceramics Intern. – 2012. – **38**. – Р. 3723.
- Harazono Th., Hiroyama Yu., Watanabe T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1996. – **69**. – Р. 2419.
- Mauri F., Vast N., Pickard Ch.J. // Phys. Rew. Lett. – 2001. – **87**. – Р. 1247.
- Wang Q., Chen Long-Qing, Annett J.F. // Phys. Rev. – 1997. – **B55**, N 1. – Р. 8.
- Lazzari R., Vast N., Besson J.M. et al. // Phys. Rew. Lett. – 1999. – **83**. – Р. 3230.
- Domnich V., Gogotsi Yu., Trenary M., Tanaka T. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – **81**. – Р. 3783.
- Balakrishnarajan M.M., Pancharatna D., Hoffmann R. // New J. Chem. – 2007. – **31**. – Р. 473.
- Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // Phys. Solid State. – 2011. – **53**. – Р. 1569.
- Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // Журн. физ. химии. – 2010. – **84**. – С. 1586.
- Kunka C., Awasthi A., Subhash G. // Scripta Materialia. – 2016. – **122**. – Р. 82.