

Атомная структура, стабильность и электронное строение икосаэдрических наноалмазов и онионов

© А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2006 г.)

В рамках параметрической модели, а также методом функционала зарядовой плотности в приближении сильной связи (DFTB) изучена относительная стабильность альтернативных углеродных наночастиц икосаэдрической симметрии: алмазоподобных нанокристаллитов и многооболочечных фуллеренов (онионов). Показано, что рост размера частиц, а также их гидрирование способствует стабилизации алмазоподобных кристаллитов. Обнаружено формирование „промежуточных“ наноструктур, состоящих из алмазоподобных кристаллитов внутри фуллереновой оболочки. Приводятся данные расчетов электронных спектров икосаэдрических наночастиц углерода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 04-03-32111 и 04-03-96117 (Урал)).

PACS: 71.20.Tx, 61.46.Bc

1. Введение

Уникальная способность углерода образовывать наряду с „классическими“ — sp^3 (алмаз), sp^2 (графит) и sp^1 (карбит) — различные смешанные электронные конфигурации определяет существование его аллотропных форм. При этом, если относительная устойчивость кристаллических аллотропов углерода хорошо известна, то фазовая стабильность его аллотропов в наномасштабе и микроскопические механизмы их взаимных превращений являются в настоящее время предметом интенсивных исследований, направленных, в частности, на разработку возможных способов получения новых наноструктур с нестандартной комбинацией физических характеристик (см. обзоры [1–3]).

В ряде экспериментов [4–6] получены свидетельства взаимопревращений алмазоподобных кристаллитов (кластеров, составленных тетракоординированными атомами углерода с электронными конфигурациями типа sp^3) и онионов (многооболочечных фуллеренов), для которых характерна тригональная координация атомов углерода с конфигурациями sp^2 -типа. Например, „графитизация“ алмазоподобных нанокристаллитов (АНК) и образование онионов могут быть результатом термообработки [4,5]. Обратный процесс — разрушение каркасной структуры оболочек онионов и их превращение в АНК — удается наблюдать [6–8] при радиационных воздействиях.

Одним из важнейших факторов, определяющих фазовую стабильность различных наночастиц углерода, является их размер. Согласно термодинамической модели [9], с уменьшением размеров частиц следует ожидать превращений: графит (sp^2) → АНК(sp^3) → онионы, фуллерены (sp^2). Кроме того, взаимопревращения наноаллотропов углерода существенно зависят от температуры. С помощью молекулярно-динамического моделирования показано, что малые (с диаметрами $D \leq 2$ nm) АНК различной морфологии (октаэдрической, кубооктаэдри-

ческой и т.д.) с ростом температуры принимают форму сферических или эллипсоидальных онионов [10,11]. В свою очередь стабилизация АНК возможна при их гидрировании, т.е. за счет присоединения атомов водорода к ненасыщенным связям атомов углерода, находящимся на поверхности кристаллитов [10].

В работах [12,13] на основе *ab initio* расчетов (метод VASP) предложена „размерная шкала“ фазовой стабильности sp^2 и sp^3 наноаллотропов углерода, когда наиболее устойчивыми частицами минимальных размеров ($D < 1.9$ nm, число атомов $N < 1130$) являются каркасные sp^2 наночастицы — фуллерены (онионы), а при $D > 5.2$ nm ($N > 24\,400$) — графитоподобная sp^2 модификация. Формирования sp^3 кристаллитов можно ожидать при $1.9 < D < 5.2$ nm, хотя и в этом интервале размеров АНК оказываются метастабильными по отношению к sp^2 наноаллотропам. Кроме того, частицы определенных диаметров ($1.7 < D < 2.2$ nm) могут иметь также промежуточные ($sp^2 + sp^3$) структуры, состоящие из алмазоподобных „ядер“, заключенных в фуллереновые оболочки (см. также [14]).

Подчеркнем, что предметом сравнительного анализа [10–14] являлись „классические“ фуллерены и АНК, причем последние представляли собой наночастицы, сохраняющие атомную структуру обычного кристаллического алмаза.

Недавно авторы [15] предложили оригинальные структурные модели так называемых икосаэдрических наноалмазов. Утверждается, что эти частицы, которые составляют гомологический ряд C_N ($N = 100, 280, 600, 1100, 1820 \dots$), должны быть устойчивыми в интервале размеров $0.5 < D < 2.5$ nm.

В настоящей работе представлены численные оценки устойчивости предложенных [15] икосаэдрических АНК (ИАНК) в сравнении с альтернативными структурами — онионами, рассмотрена возможность стабилизации ИАНК при их гидрировании, а также определены особенности электронной структуры ИАНК.

2. Модель устойчивости икосаэдрических наноструктур

Рассмотрим две группы икосаэдрических наноструктур углерода C_N : 1) ИАНК с параметром λ (число барреленов вдоль оси пятого порядка, см. [15]) и числом атомом N ; 2) многооболочечные фуллерены (онионы) симметрии I_h с теми же числами атомов и числом оболочек, равным λ .

При построении атомных моделей икосаэдрических онионов (далее I_h -онионов) за основу принят малый фуллерен C_{20} , который является также „ядром“ ИАНК [15]. Следующая оболочка многослойных фуллеренов включает 80 атомов. Такой двухоболочечный фуллерен ($C_{20}@C_{80}$) с числом атомов $N = 100$ будет первым членом гомологического ряда I_h -онионов C_N , следующими членами которого являются онионы $C_{20}@C_{80}@C_{100}$ ($N = 280$) \rightarrow $C_{20}@C_{80}@C_{100}@C_{320}$ ($N = 600$) \rightarrow $C_{20}@C_{80}@C_{100}@C_{320}@C_{500}$ ($N = 1100$) \rightarrow $C_{20}@C_{80}@C_{100}@C_{320}@C_{500}@C_{720}$ ($N = 1820$) и т.д. В общем случае i -я оболочка I_h -онионов этого ряда содержит число атомов углерода

$$N_i = 20(i + 1)^2.$$

Каждая оболочка I_h -онионов представляет собой икосаэдр, грани которого составлены фрагментами монослоя графита (шестичленными циклами, т.е. гексагонами C_6), а вершины — пятичленными циклами (пентагонами C_5). Полную энергию E_i этой оболочки можно представить как сумму энергий атомов, входящих в состав пяти- (ϵ_5) и шестичленных (ϵ_6) циклов:

$$E_i = 60\epsilon_5 + \epsilon_6(N_i - 60).$$

Полная энергия I_h -онионов E будет включать E_i всех концентрических оболочек, в том числе энергию атомов „центрального“ фуллерена C_{20} , которую обозначим как ϵ_r . В общем случае энергия λ -слойного I_h -ониона равна

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^{\lambda} (60\epsilon_5 + \epsilon_6(N_i - 60)) + 20\epsilon_r \\ &= 60\lambda(\epsilon_5 - \epsilon_6) + \epsilon_6 \sum_{i=1}^{\lambda} N_i + 20\epsilon_r, \end{aligned}$$

а в пересчете на атом

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{60\lambda(\epsilon_5 - \epsilon_6) + \epsilon_6 \sum_{i=1}^{\lambda} N_i + 20\epsilon_r}{20 + \sum_{i=1}^{\lambda} N_i} \\ &= \frac{3\lambda(\epsilon_5 - \epsilon_6) + \frac{\epsilon_6}{20} \sum_{i=1}^{\lambda} N_i + \epsilon_r}{1 + \sum_{i=1}^{\lambda} (i + 1)^2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $N = 20 + \sum_{i=1}^{\lambda} N_i = 20 + 20 \sum_{i=1}^{\lambda} (i + 1)^2$ — полное число атомов в I_h -онионе. С учетом взаимодействий типа

Ван-дер-Ваальса (ϵ_{vdW}) между соседними оболочками выражение (1) примет вид

$$\frac{E}{N} = \frac{3\lambda(\epsilon_5 - \epsilon_6) + \frac{\epsilon_6}{20} \sum_{i=1}^{\lambda} N_i + \epsilon_r}{1 + \sum_{i=1}^{\lambda} (i + 1)^2} + \frac{\lambda - 1}{\lambda} \epsilon_{vdW}. \quad (2)$$

Отметим, что для I_h -онионов расстояние между соседними оболочками ($h = l_{CC} \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt{2(5 + \sqrt{5})} = 2.34 \text{ \AA}$, где $l_{CC} = 1.42 \text{ \AA}$ — длина связи C-C в графите) меньше щели Ван-дер-Ваальса в кристаллическом графите (3.33 \AA [1]). Очевидно, что эти онионы будут менее стабильны, чем образованные на основе „классического“ фуллерена C_{60} (гомологический ряд $C_{60}@C_{180}$ ($N = 240$) \rightarrow $C_{60}@C_{180}@C_{300}$ ($N = 540$) \rightarrow $C_{60}@C_{180}@C_{300}@C_{420}$ ($N = 960$) \rightarrow $C_{60}@C_{180}@C_{300}@C_{420}@C_{540}$ ($N = 1500$) . . . с общим числом атомов $N_i = 60i^2$), для которых расстояния между оболочками близки к величине щели Ван-дер-Ваальса для графита [2,3].

Для альтернативной группы наночастиц — ИАНК — полную энергию E можно представить как сумму энергий атомов, находящихся на поверхности (всего N_r атомов с энергией ϵ_r), и атомов, находящихся внутри частицы (ϵ_d),

$$E = \epsilon_r N_r + \epsilon_d (N - N_r). \quad (3)$$

Общее число атомов N и число поверхностных атомов N_r в ИАНК с параметром λ определяются как

$$N = 20 \sum_{i=1}^{\lambda} (i + 1)^2 + 20,$$

$$N_r = 20 \sum_{i=1}^{\lambda} (i + 1) + 20.$$

Подставляя эти выражения в уравнение (3), в пересчете на атом получаем

$$\frac{E}{N} = \epsilon_d + \frac{1 + \sum_{i=1}^{\lambda} (i + 1)}{1 + \sum_{i=1}^{\lambda} (i + 1)^2} (\epsilon_r - \epsilon_d). \quad (4)$$

Входящие в выражения (2) и (4) энергетические параметры ϵ_5 , ϵ_6 , ϵ_r , ϵ_d , ϵ_{vdW} определялись следующим образом. Величины ϵ_6 и ϵ_d принимались равными значениям полных энергий атомов в монослое графита и кристалле алмаза соответственно. Величина ϵ_5 определялась как энергия атомов для фуллерена C_{60} , составленного двенадцатью соединенными пятичленными циклами. Энергия поверхностных атомов ϵ_r в ИАНК принималась равной энергии C-атомов в малом фуллерене C_{20} . Отмеченные энергетические параметры

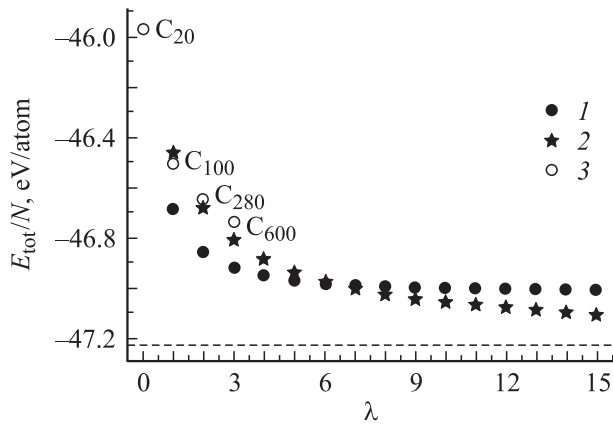


Рис. 1. Полные энергии E/N (в пересчете на атом) I_h -онионов (1) и икосаэдрических алмазоподобных нанокристаллитов (2) в зависимости от их размеров — параметра λ (расчеты в рамках параметрической модели). 3 — данные расчетов частиц методом DFTB с полной оптимизацией их геометрии. Штриховая линия — энергия кристаллического алмаза согласно DFTB-расчету.

получали в результате численных самосогласованных расчетов соответствующих структур (фуллеренов C_{20} , C_{60} , монослоя графита и алмаза) методом функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) [16]. В результате получены следующие величины: $\varepsilon_s = -46.8093$ eV/atom, $\varepsilon_g = -47.0329$ eV/atom, $\varepsilon_r = -45.9582$ eV/atom, $\varepsilon_d = -47.2253$ eV/atom. Величину ε_{vdW} для I_h -онионов аппроксимировали с использованием экспериментальных данных [17]. Для межоболочечных расстояний в I_h -онионах (2.34 Å), меньших чем межслоевое расстояние в графите, ε_{vdW} положительна и составляет около 0.02 eV/atom.

Результаты расчетов полных энергий I_h -онионов и ИАНК (в диапазоне $0 \leq \lambda \leq 15$) представлены на рис. 1. Отметим, что общее число атомов в рассматриваемых частицах изменялось от 20 ($\lambda = 0$) до 29920 ($\lambda = 15$), а их максимальные диаметры, которые для I_h -онионов можно определить как

$$D = l_{CC}(\lambda + 1) \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{2(5 + \sqrt{5})}, \quad (5)$$

где l_{CC} — длина связи в графите (1.42 Å), а для ИАНК — как

$$D = l_{CC} \left(\lambda 4 \sqrt{\frac{2}{3}} + \frac{1}{2} \sqrt{10 + \frac{22}{\sqrt{5}}} \right), \quad (6)$$

где l_{CC} — длина связей в алмазе (1.54 Å), составляют $D \sim 7.5$ nm (I_h -онионы) и $D \sim 7.8$ nm (ИАНК).

Из рис. 1 видно, что при малых размерах частиц $D < 3.3$ nm ($\lambda < 6$) более энергетически выгодными являются многооболочечные каркасные частицы —

I_h -онионы. С ростом D относительная устойчивость ИАНК увеличивается, и при $D > 3.3$ nm наиболее устойчивыми оказываются частицы икосаэдрического наноалмаза. Качественно этот факт можно связать с уменьшением доли поверхностных атомов с так называемыми оборванными связями, что приводит к росту стабильности sp^3 нанокристаллитов. При размерах частиц, близких к $D \sim 3.3$ nm, полная энергия обеих икосаэдрических (sp^2 и sp^3) наночастиц оказывается сравнимой; в то же время оба типа наночастиц, будут метастабильными по отношению к кристаллическим аллотропам углерода (рис. 1).

3. Атомная структура и электронное строение икосаэдрических наноструктур: DFTB-расчеты

В рамках использованной ранее параметрической модели структурной релаксацией икосаэдрических частиц различной морфологии пренебрегали, т.е. возможность их взаимной трансформации $sp^2 \leftrightarrow sp^3$ игнорировалась. Для анализа этих эффектов, а также изучения электронной структуры наночастиц применен самосогласованный метод функционала зарядовой плотности в неортогональной схеме сильной связи (DFTB) [16]. Расчеты гамильтониана и матричных элементов перекрывания проведены в рамках DFT в приближении локальной электронной плотности (LDA) в валентном базисе.

В качестве стартовых использованы структурные модели обоих типов икосаэдрических частиц (I_h -онионов и ИАНК при $\lambda < 4$) составов C_{100} , C_{280} и C_{600} ; результатами расчетов явились их оптимизированная геометрия (по условию минимума полной энергии системы), полные и парциальные плотности электронных состояний (см. рис. 2, 3 и табл. 1, 2).

Кроме того, поскольку во многих методах синтеза углеродных наночастиц в атмосфере реакторов присутствует водород, либо эти частицы получены непосредственно при разложении углеводородов (обзоры [18,19]), пассивирующее взаимодействие атомов водорода с внешними атомами углеродных частиц может стать важным фактором регулирования стабильности их различных морфологических форм [20–22]. Поэтому в рамках метода DFTB мы провели также расчеты гидрированных форм икосаэдрических наночастиц C_NH_m : $C_{20}H_{20}$, $C_{100}H_{80}$, $C_{280}H_{120}$ и $C_{600}H_{200}$, включающих связи C–H для всех поверхностных атомов углерода (рис. 2).

Полная оптимизация геометрии икосаэдрических частиц C_{100} с обеими возможными стартовыми конфигурациями привела к идентичным структурам: в процессе оптимизации произошло „расслоение“ алмазоподобного C_{100} с образованием двухоболочечного ониона $C_{20}@C_{80}$ (рис. 2). Однако с ростом размера частиц полного превращения ИАНК в онионы уже не достигается. Обнаружено, что кластеры с $1 < \lambda < 4$ имеют „промежточную“ структуру, где внутренние атомы формируют

Таблица 1. Диаметры „идеальных“ I_n -онионов D_0 , икосаэдрических алмазоподобных нанокристаллитов D_c , наночастиц с полной оптимизацией геометрии D_{opt} и их полные энергии E/N (в пересчете на атом) по данным DFTB-расчетов.

λ	Частица	D_0^*, nm	D_c^*, nm	D_{opt}, nm	$-E/N \text{ eV/atom}$
0	C_{20}	0.47	0.34	0.41	45.958
1	C_{100}	0.94	0.85	0.84	46.498
2	C_{280}	1.40	1.35	1.32	46.649
3	C_{600}	1.87	1.85	1.80	46.731
∞	Алмаз	—	—	—	47.225

*Оценки по формулам (5) и (6).

Таблица 2. Полные энергии $E/(N + m)$ икосаэдрических наночастиц $C_N H_m$ (в пересчете на атом) и средние энергии $\Delta E/m$ связей C–H (в пересчете на число связей m) по данным DFTB-расчетов

λ	Частица	$-E/(N + m), \text{eV/atom}$	$-\Delta E/m, \text{eV}$
0	$C_{20}H_{20}$	28.500	1.356
1	$C_{100}H_{60}$	33.156	1.234
2	$C_{280}H_{120}$	35.947	1.290
3	$C_{600}H_{200}$	37.809	1.357

алмазоподобные „ядра“. Так, частица C_{280} представляет собой нанокристаллит C_{100} внутри икосаэдрического фуллера C_{180} . Для частицы C_{600} наблюдается лишь „отслаивание“ атомов, находящихся вблизи и на вершинах внешней икосаэдрической оболочки C_{320} , тогда как C-атомы, расположенные на ее гранях, образуют sp^3 -связи с атомами „внутреннего“ алмазоподобного кристаллита C_{280} (рис. 2). Таким образом, численные DFTB-расчеты подтверждают основную тенденцию, следующую из параметрической модели, согласно которой уменьшение доли поверхностных атомов увеличивает стабильность ИАНК (рис. 1). Из табл. 1 также видно, что с ростом размера стабильность таких частиц (их полная энергия в пересчете на атом углерода) возрастает.

Важно подчеркнуть, что по крайней мере в области размеров $1 < \lambda < 4$ (т.е. при диаметрах частиц, меньше 1.9 nm) DFTB-результаты указывают на формирование „промежуточных“ икосаэдрических форм со смешанными электронными конфигурациями ($sp^2 + sp^3$) (это противоречит предположению [15] о стабильности таких икосаэдрических нанодлмазов).

Наконец, DFTB-расчеты алмазоподобных частиц $C_N H_m$ с насыщенными водородом связями поверхностных атомов углерода свидетельствуют о том, что уже для частицы $C_{100}H_{60}$ отмеченного „расслоения“ на фуллереноподобные оболочки не происходит, и этот кристаллит, как и кристаллиты больших размеров, сохраняет стартовую структуру, где все атомы углерода имеют sp^3 -конфигурацию. Как и ранее, стабильность частиц $C_N H_m$ с ростом их размеров увеличивается (табл. 2).

Отметим также, что энергия формирования таких гидрированных частиц ΔE , которую определяли как

$$\Delta E = E(C_N H_m) - \{E(C_N) + m/2E(H_2)\}$$

(где $E(H_2)$ — энергия молекулы водорода), оказывается отрицательной, что указывает на высокую реакционную активность „чистых“ икосаэдрических наночастиц. Кроме того, изменение ΔE в зависимости от их размеров — параметра λ (табл. 2) — носит немонотонный характер: эти величины максимальны для частиц $C_{20}H_{20}$ и $C_{600}H_{200}$ и минимальны для $C_{100}H_{60}$ и $C_{280}H_{120}$. Эти результаты легко понять с учетом наших данных по оптимизированным структурам исходных частиц C_N . Действительно, величины ΔE минимальны для частиц, имеющих замкнутую фуллереноподобную „оболочку“, образованную sp^2 -атомами, тогда как наибольшие величины ΔE (т.е. энергии связей C–H) соответствуют частицам с максимальным числом поверхностных sp^3 -атомов с оборванными связями; для этих частиц образование ковалентных связей C–H имеет наиболее значительный стабилизирующий эффект (см. также [21,22]).

На рис. 3 приведены плотности состояний для оптимизированных икосаэдрических нанокристаллитов C_{600}

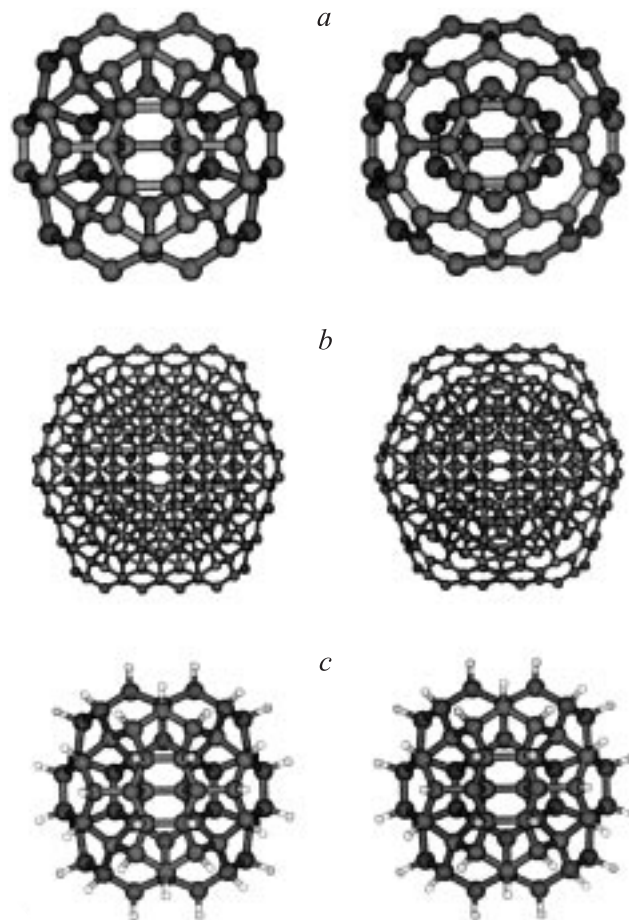


Рис. 2. Слева — стартовые модели икосаэдрических алмазоподобных наночастиц: a — C_{100} , b — C_{600} , c — $C_{100}H_{60}$, справа — их оптимизированные геометрии. DFTB-расчеты.

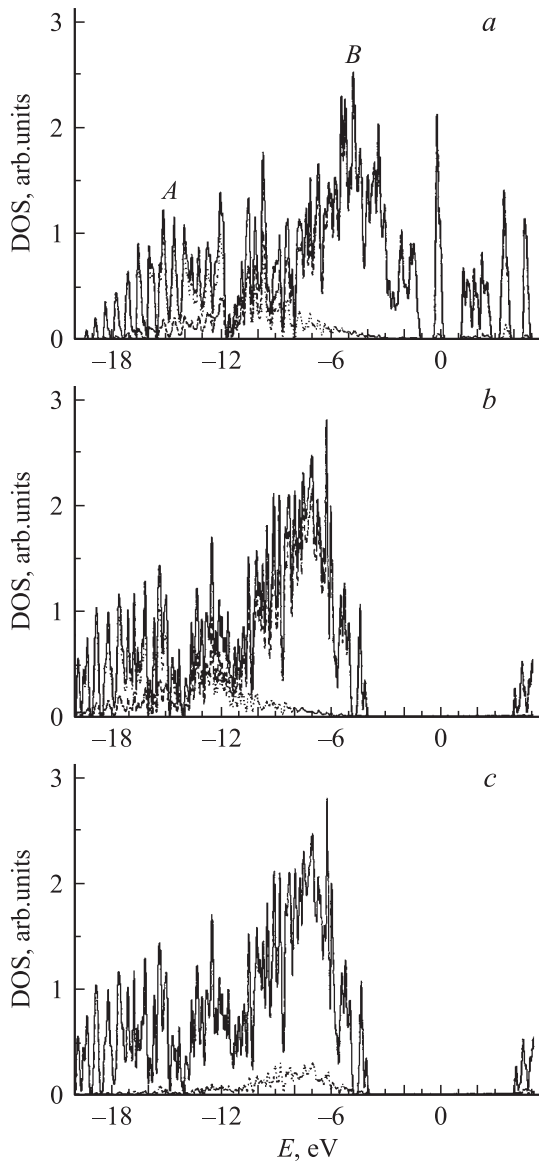


Рис. 3. Полные (сплошные линии) и парциальные плотности электронных состояний для икосаэдрических нанокристаллитов с оптимизированной геометрией: C_{600} (a) и $C_{600}H_{200}$ (b, c). a, b — распределение $C2s$ - (пунктир) и $C2p$ -состояний (штриховые линии), c — $H1s$ -состояний (пунктир). $E = 0$ eV соответствует середине щели HOMO–LUMO. Расчеты методом DFTB.

и $C_{600}H_{200}$. Видно, что валентный спектр C_{600} составлен двумя широкими перекрывающимися полосами (A и B), нижняя из которых (A) в интервале от -18 до -8 eV образована в основном $C2s$ -орбиталями, тогда как верхняя (B) в интервале от -8 до -2 eV формируется $C2p$ -орбиталями. Как известно, наиболее устойчивые углеродные наночастицы имеют достаточно широкую щель между верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями ($\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$). Например, для фуллерена C_{60} $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}} \sim 3$ eV [1–3]. В спектре кристаллита C_{600} эта щель отсутствует, и

в области от -2 до $+4$ eV находятся несвязывающие $C2p$ -состояния атомов углерода, располагающихся на поверхности кристаллита.

Спектр гидрированного кристаллита $C_{600}H_{200}$ имеет существенно отличающийся вид (рис. 3). При образовании связей C–H энергия соответствующих $C2p$ -орбиталей резко возрастает, и эти орбитали переходят в энергетический интервал от -12 до -6 eV. Это можно проследить по распределениям занятых $H1s$ -состояний (рис. 3). В результате алмазоподобный кристаллит $C_{600}H_{200}$ имеет широкую щель $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}} \sim 8.1$ eV, близкую к значению запрещенной щели алмаза [2].

4. Заключение

Выполнен анализ относительной устойчивости икосаэдрических sp^3 алмазоподобных нанокристаллитов углерода в сравнении с альтернативными изомерными формами — sp^2 онионами. В рамках параметрической модели показано, что фазовая устойчивость sp^3 нанокристаллитов может быть достигнута при их диаметрах $D > 3.3$ nm. С помощью метода DFTB проведена энергетическая оптимизация геометрии этих частиц. Обнаружено, что малые ($D < 1.9$ nm) икосаэдрические частицы имеют смешанный ($sp^2 + sp^3$) тип и представляют собой „ядра“ наноалмаза внутри фуллереноподобных оболочек. Спектр этих частиц имеет „металлоподобный“ характер ($\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}} = 0$ eV) за счет электронных состояний поверхностных атомов.

Гидрирование икосаэдрических кристаллитов приводит к пассивации их поверхности и общей стабилизации sp^3 нанокристаллитов. Параметры электронного спектра кристаллитов C_NH_m приближаются к таковым для кристаллического алмаза; в частности, величина щели $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$ кристаллита $C_{600}H_{200}$, согласно DFTB-расчетам, составляет около 8.1 eV.

Вероятно, меняя степень гидрирования икосаэдрических наноалмазов, можно регулировать как их стабильность, морфологию, так и параметры электронного спектра (в первую очередь величину щели $\Delta E^{\text{HOMO-LUMO}}$). Как известно [1,23–25], последний параметр оказывается весьма важным при развитии физических основ использования алмазоподобных кристаллитов для гальванических покрытий, в составе полимерных композитов или эмиттерных материалов.

Список литературы

- [1] O. Shenderova, V. Zhirnov, D. Brenner. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **27**, 227 (2002).
- [2] A.S. Barnard. In: Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications / Eds D. Gruen, A. Vul, O. Shenderova. NATO Sci. Ser. Vol. 192. Springer, Netherlands (2005).
- [3] А.Л. Ивановский. ЖНХ **50**, 1408 (2005).
- [4] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Y.V. Butenko et al. Chem. Phys. Lett. **222**, 343 (1994).

- [5] J. Chen, S.Z. Deng, J. Chen et al. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3651 (1999).
- [6] F. Banhart, P.M. Ajayan. *Nature* **382**, 433 (1996).
- [7] F. Banhart. *J. Appl. Phys.* **81**, 3440 (1997).
- [8] M. Zaiser, F. Banhart. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3680 (1997).
- [9] Q. Jiang, Z.P. Chen. *Carbon* **44**, 79 (2006).
- [10] H. Hermann, F. Fugaciu, G. Seifert. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 63 (2001).
- [11] A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook. *Int. J. Mod. Phys. B* **17**, 3865 (2003).
- [12] A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook. *J. Chem. Phys.* **118**, 5094 (2003).
- [13] A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook. *Phys. Rev. B* **68**, 073 406 (2003).
- [14] R. Astala, M. Kaukonen, R.M. Nieminen et al. *Phys. Rev. B* **65**, 245 423 (2002).
- [15] V.Ya. Shevchenko, A.E. Madison. *Glass Phys. Chem.* **32**, 118 (2006).
- [16] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Kohler et al. *Phys. Rev. B* **51**, 12 947 (1995).
- [17] L.A. Girifalco, M. Hodak. *Phys. Rev. B* **65** 125 404 (2002).
- [18] Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский. *Успехи химии* **66**, 353 (1997).
- [19] Ю.С. Нечаев, О.К. Алексеева. *Успехи химии* **73**, 1308 (2004).
- [20] G. Seifert. *Solid State Ion.* **168**, 265 (2004).
- [21] O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **66**, 121 401-R (2002).
- [22] O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci. *Phys. Rev. B* **68**, 115 419 (2003).
- [23] V.V. Zhirnov, J. Liu, G.J. Wojak et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 1188 (1998).
- [24] S. Park, D. Srivastava, K. Cho, J. Nanosci. *Nanotechnol.* **1**, 75 (2001).
- [25] D.A. Areshkin, O.A. Shenderova, S.P. Adiga, D.W. Brenner. *Diamond Relat. Mater.* **13**, 1826 (2004).