



# Акустические и оптические свойства графенов<sup>1</sup>

**Р. А. Браже**

Ульяновский государственный технический университет,  
Россия, 432027 г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32

**А. И. Кочаев**

Ульяновский государственный технический университет,  
Россия, 432027 г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32

**Р. М. Мефтахутдинов**

Ульяновский государственный технический университет,  
Россия, 432027 г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32

**Аннотация.** Классический графен ( $C_6$ ) и другие  $2D$  наноматериалы углерода с более сложной кристаллической решеткой (высшие графены) рассматриваются как перспективные материалы для наноэлектроники. Целью данной обзорной статьи является систематизация сведений по их физическим свойствам, главным образом, по акустическим и оптическим характеристикам. Объектами исследования являются классический графен ( $C_6$ ), а также ( $C_{44}$ ) – октатетраграфен (октаграфен), ( $C_{63(6)}$ ) – гексатриграфен, ( $C_{63(12)}$ ) – додекатриграфен, ( $C_{664}$ ) – додекагексатетраграфен, ( $C_{634}$ ) – гексатетратриграфен. Используются аналитические и численные методы расчетов, основанные на приближениях сильной связи и Хартри – Фока, с применением программных пакетов VASP и Abinit. Рассчитаны скорости распространения чисто продольных, чисто поперечных и изгибных упругих волн в графенах, а также значения показателей преломления электромагнитных волн в этих материалах. Прогнозируется использование полученных результатов при разработке наноакустоэлектронных и наноакустооптических устройств обработки сигналов.

**Ключевые слова:** графены, упругие свойства, акустические свойства, электронные свойства, оптические свойства.

## Введение

Графен (англ. *graphene*) – первый из полученных экспериментально  $2D$  кристаллов, представляющий собой аллотропную модификацию углерода в виде двумерной сетки одноатомной толщины с гексагональными ячейками. Атомы углерода в графене находятся в состоянии с  $sp^2$ -гибридизацией. При этом каждый атом углерода соединен с тремя соседними атомами посредством ковалентных  $\sigma$ -связей, а четвертый валентный электрон этого атома находится в  $p_z$ -орбитали, перпендикулярной к плоскости графенового листа. Он свободен и определяет металлический тип электропроводности графена.

Первые образцы графена были получены в 2004 г. К. С. Новоселовым и другими [1] простым отшелушиванием от графита с помощью обыкновенного скотча. Затем были предложены и другие способы его получения: термическим разложением SiC, химическим расслоением графита под действием серной или соляной кислот, в растворе аммиака и т.п. [2–4].

Позднее нами и рядом других исследователей [5–8] была изучена возможность существования других  $2D$  наноматериалов углерода, как с  $sp^2$ -, так и с  $sp^3$ -гибридизацией атомных орбиталей. В последнем случае все четыре орбитали валентных электронов углерода являются гибридными  $sp$ -орбиталями и располагаются в одной плоскости, участвуя в образовании  $\sigma$ -связей с соседними

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки № 2014/232 (№ 1742) и поддержана грантом РФФИ (проект № 16-32-60041 мол\_а\_дж).

атомами. Такие структуры не обладают электропроводностью и должны представлять собой диэлектрики или широкозонные полупроводники.

Первоначально мы назвали подобные 2D кристаллические структуры 2D супракристаллами, имея в виду их более сложное, надкристаллическое (от лат. *supra* – над) строение по сравнению с обычными кристаллами. Дело в том, что в узлах или в центре их элементарной ячейки находится не один атом, а симметрично организованный атомный комплекс. Однако термин «супракристаллы» не прижился, так как в литературе часто под супракристаллами понимаются кристаллы, собранные из наночастиц, удерживаемых посредством ван-дер-ваальсовых и других нековалентных связей.

Строго говоря, 2D кристаллы можно назвать «кеплеровскими кристаллами», поскольку их кристаллическая структура в точности повторяет геометрическое строение сеток Кеплера – плоских мозаик, составленных из правильных многоугольников [9]. Однако поскольку в настоящей работе рассматриваются только углеродные 2D кристаллы, будем в дальнейшем называть все их разновидности графенами. Их кристаллическая структура, ее минимальный фрагмент (супракристаллическая ячейка), элементарная ячейка и принятые нами обозначения представлены на рис. 1. Первый индекс в обозначениях определяет порядок поворотной оси супраячейки, последующие индексы – порядок осей ячеек вложения.

Целью работы является систематизация известных знаний о графенах и их физических свойствах. В основу обзора заложены работы как самих авторов, так и других исследователей.

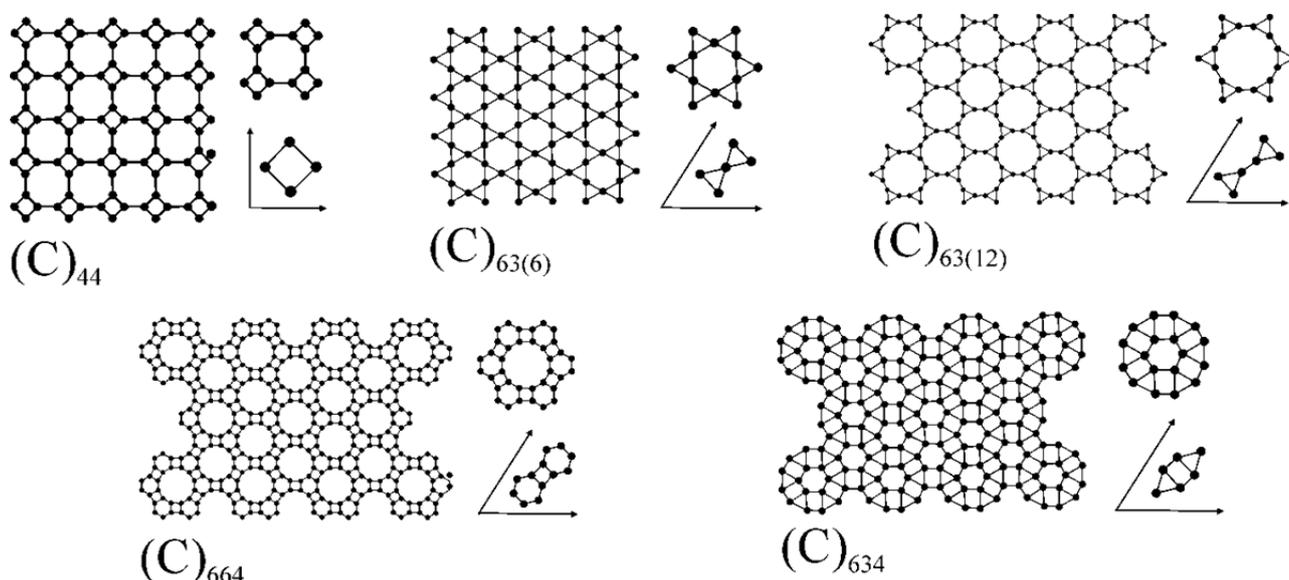


Рис. 1. Кристаллическая структура (слева), супраячейка (вверху справа) и элементарная ячейка (внизу справа) графенов:  $(C)_6$  – графен,  $(C)_{44}$  – октатетраграфен (октаграфен),  $(C)_{63(6)}$  – гексатриграфен,  $(C)_{63(12)}$  – додекатриграфен,  $(C)_{664}$  – додекагексатетраграфен,  $(C)_{634}$  – гексатетратриграфен

### 1. Термодинамическая устойчивость

Из рис. 1 видно, что рассматриваемые графены принадлежат к тетрагональной и гексагональной сингониям, причем октатетраграфен – к классу  $4/mmm$ , а остальные – к классу  $6/mmm$ . В работе [5] для них приведены результаты расчета длины межатомной связи  $l$ , полной энергии связи элементарной ячейки  $E$  и энергии связи на один атом  $E_b$ , отвечающие термодинамически равновесному состоянию (табл. 1). Соответствующие расчеты проводились в приближении Хартри – Фока с использованием программного продукта Abinit [10]. Для генерации  $k$ -точек использовался встроенный алгоритм Монхорста – Пака [11]. Использовался метод итераций Бройдена. Энергия обрезания бралась из расчета  $k = 6$ , что диктовалось приемлемым временем расчета для каждой отдельной структуры.

Энергия связи на один атом  $E_b$  вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{E_t - NE_a}{N}, \quad (1.1)$$

где  $E_t$  – полная энергия элементарной ячейки;  $N$  – число атомов в элементарной ячейке;  $E_a$  – энергия изолированного атома. Понятно, что вычисленная по формуле (1.1) энергия связи устойчивой конфигурации атомов является отрицательной величиной.

Таблица 1

Геометрические и энергетические характеристики графенов

Графен	$l, \text{Å}$	$E, \text{эВ}$	$E_b, \text{эВ/атом}$
(C) <sub>6</sub>	1,42	-15,3	-7,8
(C) <sub>44</sub>	1,35	-13,1	-3,0
(C) <sub>63(6)</sub>	2,20	-13,2	-3,6
(C) <sub>63(12)</sub>	1,71	-14,7	-4,6
(C) <sub>664</sub>	1,56	-11,3	-1,2
(C) <sub>634</sub>	1,10	-12,3	-2,2

Часто в литературе используют понятие энергии когезии (от лат. *cohaesus* – связанный), отличающейся от  $E_b$  знаком:  $E_{coh} = -E_b$ . Имеется ряд работ, в которых приведены результаты расчета энергии когезии графена различными численными методами:  $E_{coh} = 7,46-7,90$  эВ/атом [12–14]. Эти данные косвенным образом подтверждают достоверность нашего подхода.

Как видно из табл. 1, энергия когезии высших графенов существенно меньше, чем у графена (C)<sub>6</sub>. Это означает, что они термодинамически менее устойчивы по сравнению с ним и метастабильны.

## 2. Упругие свойства

Ввиду исключительно большой механической жесткости графена (C)<sub>6</sub> [15] представляет интерес исследование упругих характеристик и других графенов. Ниже приведены результаты расчета силовых констант таких 2D кристаллов [16]. Основы используемого здесь метода были заложены в работах С. Ю. Давыдова [17–20]. Его суть сводится к выражению констант центрального и нецентрального взаимодействий через энергию системы, приходящуюся на один атом. В свою очередь, последняя выражается через энергию металлизации и ковалентную энергию.

В обозначениях, принятых в [19], ковалентная энергия

$$V_2 = \eta_2 \frac{\hbar^2}{m_0 l^2}, \quad (1)$$

где  $\eta_2 = -3,26$  для  $sp^2$ -орбитали и  $-3,22$  для  $sp^3$ -орбитали;  $\hbar$  – приведенная постоянная Планка;  $m_0$  – масса свободного электрона;  $l$  – длина связи.

Особенностью использованного здесь подхода является вычисление энергии металлизации  $V_1$  не через энергии  $s$ - и  $p$ -состояний, как в [19], поскольку их нахождение затруднительно из-за сложного характера гибридизации атомных орбиталей в высших графенах, а из выражения для энергии связи на один атом [19]:

$$E_b = -\frac{n_2}{3} |V_2| \left[ 1 + \frac{10}{3} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \quad (2.2)$$

где  $n_2$  – число ближайших соседей в 2D структурах. Зная  $V_2$  и  $E_b$ , можно найти  $V_1$  из (2.2):

$$|V_1| = \sqrt{\frac{3}{10n_2}} (|V_2| (3|E_b| - n_2 |V_2|))^{1/2}. \quad (2.3)$$

Определив  $l$  и  $E_b$  и вычислив  $|V_1|$ ,  $|V_2|$  по выражениям (2.1), (2.3), можно было найти константы центрального ( $\alpha$ ) и нецентрального взаимодействий ( $\beta$ ) по следующим выражениям [19]:

$$\alpha = \frac{2}{l^2} |V_2| \left[ 1 - \frac{10}{3} \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \quad (2.4)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{3} \alpha, \quad (2.5)$$

где коэффициент  $\lambda$  выражается через матричные элементы оператора ковалентной энергии между соответствующими атомными волновыми функциями  $s$ - и  $p$ -состояний [18, 19, 21]. Для 2D структур типа графена в работах [18, 19] принято значение  $\lambda = 0,66$ . Применительно к углеродным 2D кристал-

лам нами использовалось значение  $\lambda = 0,69$  из [21]. Результаты вычислений сведены в табл. 2. Данные для графена цитируются по [19].

Из приведенных в табл. 2 результатов следует, что силовые константы, характеризующие взаимодействие атомов в углеродных 2D кристаллах, существенно зависят от их структуры и могут различаться в десятки раз. Закономерно, что  $sp^3$ -наноаллотропы углерода в отличие от  $sp^2$ -аллотропов отличаются наименьшими значениями силовых констант, так как все их четыре валентных электрона связаны в плоскости 2D кристалла сильными  $\sigma$ -связями. Соответственно, при соизмеримых значениях энергии металлизации ковалентная энергия в  $sp^3$ -наноаллотропах выше (меньше по модулю), и из формул (2.4), (2.5) следует, что константы  $\alpha$  и  $\beta$  в них меньше, чем в  $sp^2$ -аллотропах углерода.

Таблица 2

Параметры и результаты расчета для различных графенов

Параметр	(C) <sub>6</sub>	(C) <sub>44</sub>	(C) <sub>63(6)</sub>	(C) <sub>63(12)</sub>	(C) <sub>664</sub>	(C) <sub>634</sub>
Гибридизация	$sp^2$	$sp^2$	$sp^3$	$sp^2$	$sp^2$	$sp^3$
$n_2$	3	3	4	3	3	4
$l, \text{Å}$	1,42	1,43	1,86	1,71	1,56	2,17
$ E_b , \text{эВ/атом}$	13,5	12,9	14,2	14,7	11,3	13,3
$ V_2 , \text{эВ}$	12,3	12,1	7,09	8,50	10,2	5,21
$ V_1 , \text{эВ}$	2,08	1,70	2,75	3,98	1,83	2,73
$\alpha, \text{Н/м}$	177	177	3,27	25,1	120	3,47
$\beta, \text{Н/м}$	38,9	40,8	0,75	5,80	27,6	0,80

Используя константы  $\alpha$ ,  $\beta$  и руководствуясь основанной на модели Китинга [22] схемой, предложенной Давыдовым в работе [20], можно определить упругие постоянные представленных в табл. 2 различных графенов [23]. При этом необходимо предварительно получить отсутствующие в [19] выражения через  $\alpha$  и  $\beta$  для модулей упругости 2D кристалла типа (C)<sub>44</sub>, принадлежащего к классу симметрии 4/mmm.

Соответствующая структура представлена на рис. 2.

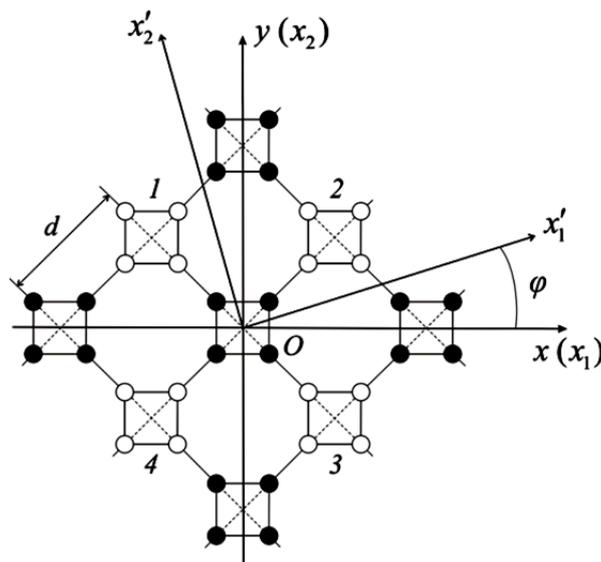


Рис. 2. Установка структуры (C)<sub>44</sub> относительно кристаллофизических осей  $x, y$

Помещая начало координат в «нулевом» атомном комплексе, можно найти энергию центрального  $W_C$  и нецентрального  $W_{NC}$  взаимодействий [19]:

$$W_C = \frac{\alpha}{d^2} \sum_{i=1}^4 \left( \mathbf{R}_{0i}^2 - \mathbf{r}_{0i}^2 \right)^2,$$

$$W_{NC} = \frac{\beta}{d^2} \sum_{i,j>1}^4 \left( \mathbf{R}_{0i} \mathbf{R}_{0j} - \mathbf{r}_{0i} \mathbf{r}_{0j} \right)^2. \quad (2.6)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  – константы центрального и нецентрального взаимодействий соответственно,  $d$  – длина ребра супрачейки (выражается через длину связи), где  $\mathbf{R}_{0i} = \mathbf{r}_{0i} + \delta\mathbf{r}_{0i}$ ,  $\delta\mathbf{r}_{0i} = u_{0i}\mathbf{i} + v_{0i}\mathbf{j}$  – смещение  $i$ -го атомного комплекса при деформации решетки.

Координаты конца вектора смещения  $u_{0i}$  и  $v_{0i}$  по осям  $x$  и  $y$  соответственно имеют вид

$$\begin{aligned} u_{01} &= u' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{xx} + \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy}, & u_{02} &= u' + \frac{\sqrt{2}}{2} de_{xx} + \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy}, \\ u_{03} &= u' + \frac{\sqrt{2}}{2} de_{xx} - \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy}, & u_{04} &= u' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{xx} - \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy}, \\ v_{01} &= v' + \frac{\sqrt{2}}{2} de_{yy} - \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy}, & v_{02} &= v' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{yy} + \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy}, \\ v_{03} &= v' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{yy} + \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy}, & v_{04} &= v' - \frac{\sqrt{2}}{2} de_{yy} - \frac{\sqrt{2}}{4} de_{xy}, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где  $u'$  и  $v'$  – внутренние смещения, а  $e_{xx}$ ,  $e_{yy}$ ,  $e_{xy}$  – компоненты тензора деформации.

Разложим (2.6) с учетом (2.7) в ряд по  $u_{0i}$  и  $v_{0i}$ , ограничившись членами второго порядка, затем минимизируем полную упругую энергию  $W = W_C + W_{NC}$  по внутренним смещениям, полагая  $\partial W/\partial u' = \partial W/\partial v' = 0$ . Это даст нам выражение для плотности упругой энергии  $w = W/S$  в функции  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $e_{xx}$ ,  $e_{yy}$ ,  $e_{xy}$ , где  $S = d^2$  – площадь, приходящаяся на одну супрачейку. Его можно сравнить с соответствующим выражением для двумерной структуры класса  $4/mmm$  из [24]:

$$w = \frac{1}{2} \lambda_{xxxx} (e_{xx}^2 + e_{xy}^2) + \lambda_{xxyy} e_{xx} e_{yy} + 2\lambda_{xyxy} e_{xy}^2. \quad (2.8)$$

Так как в (2.8)  $\lambda_{xxxx} = c_{11}$ ,  $\lambda_{xxyy} = c_{12}$ ,  $\lambda_{xyxy} = c_{33}$  [24], получаем выражение для отличных от нуля компонентов тензора модулей упругости для  $2D$  кристалла типа  $(C)_{44}$  в виде

$$c_{11} = \frac{4(2\alpha + 3\beta)}{(1 + \sqrt{2})^2}, \quad c_{12} = \frac{4(2\alpha - \beta)}{(1 + \sqrt{2})^2}, \quad c_{33} = \frac{2\alpha + \beta}{(1 + \sqrt{2})^2}. \quad (2.9)$$

Применение данной схемы к графенам с гексагональной супрачейкой приводит к таким же выражениям для независимых модулей упругости, что и для графена  $(C)_6$  [19]:

$$c_{11} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( 4\alpha + \beta + 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right), \quad c_{12} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( 4\alpha + \beta - 18 \frac{\alpha\beta}{4\alpha + \beta} \right). \quad (2.10)$$

Рассчитанные по формулам (2.9), (2.10) и данным табл. 2 значения компонентов тензора модулей упругости для рассматриваемых  $2D$  кристаллов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Упругие постоянные графенов

Параметр	$(C)_6$	$(C)_{44}$	$(C)_{63(6)}$	$(C)_{63(12)}$	$(C)_{664}$	$(C)_{634}$
$c_{11}$ , Н/м	533	328	9,84	75,7	361	10,5
$c_{12}$ , Н/м	331	215	6,15	47,1	226	6,52
$c_{33}$ , Н/м	–	68	–	–	–	–

Из нее следует, что из всех рассмотренных углеродных  $2D$  структур наивысшими значениями упругих констант обладает графен  $(C)_6$ . Упругие свойства других двумерных  $sp^2$ -наноаллотропов углерода значительно хуже, а  $sp^3$ -наноаллотропы уступают в упругости и  $(C)_6$ , и остальным  $sp^2$ -аллотропам более чем на порядок.

Отметим, что объемные представления о деформации растяжения в  $2D$  структурах не корректны [25–34]. Поэтому введем в рассмотрение двумерный модуль Юнга и соответствующий коэффициент Пуассона, определяемые по известным правилам кристаллографии через двумерные упругие податливости или жесткости [35].

Форма матриц упругих податливостей ( $s_{ij}$ ) для двумерных кристаллов ( $i, j = 1, 2$ ) может быть легко получена путем редукции соответствующих матриц для трехмерных кристаллов [36, 37]. Для структур, изображенных на рис. 1, они имеют следующий вид:

класс  $4/mmm$

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & 0 \\ 0 & 0 & s_{33} \end{pmatrix}_{(3)} ; \quad (2.11)$$

класс  $6/mmm$

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{pmatrix}_{(2)}. \quad (2.12)$$

Здесь использованы матричные представления тензоров четвертого ранга  $s_{ijkl}$  путем свертки по парам симметричных индексов. Связь упругих податливостей и упругих жесткостей задается формулой [37]

$$s_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} \Delta c_{ij}}{\Delta^c}, \quad (2.13)$$

где  $\Delta^c$  – оператор из коэффициентов упругих жесткостей, а  $\Delta c_{ij}$  – минор, получающийся из этого определителя зачеркиванием  $i$ -й строки и  $j$ -го столбца.

Двумерный модуль Юнга для деформации растяжения/сжатия в произвольном направлении  $x'_1$  [37]

$$E_2 = \frac{1}{s'_{1111}}. \quad (2.14)$$

где  $s'_{1111} = a_{1i} a_{1j} a_{1k} a_{1l} s_{ijkl}$ , причем  $s_{ijkl}$  – компоненты тензора упругих податливостей в кристаллофизической системе координат, а  $(a_{1n})$  – матрица направляющих косинусов новой системы осей  $x'_1, x'_2$  относительно кристаллофизических осей  $x_1, x_2$ .

Коэффициент Пуассона как мера бокового сжатия вдоль  $h$ , сопровождаемого растяжением вдоль  $k$  [37]

$$\sigma = \sigma^{hk} = \frac{s_{hk}}{s_{kk}}. \quad (2.15)$$

Применение формулы (2.13) приводит к следующим выражениям:

класс  $4/mmm$

$$s_{11} = \frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad s_{12} = -\frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}; \quad (2.16)$$

класс  $6/mmm$

$$s_{11} = \frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad s_{12} = -\frac{c_{11}}{c_{11}^2 - c_{12}^2}, \quad s_{33} = \frac{1}{c_{33}}. \quad (2.17)$$

2D кристаллы класса  $6/mmm$ , как и графен (C)<sub>6</sub>, обладают упругой изотропией [38]. Для них подстановка  $s_{11}, s_{12}$  из (2.16) в формулы (2.14), (2.15) приводит к следующим выражениям для двумерного модуля Юнга и коэффициента Пуассона:

$$E_2 = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}}, \quad \sigma = -\frac{c_{12}}{c_{11}}. \quad (2.18)$$

2D кристаллы типа (C)<sub>44</sub> принадлежат к классу симметрии 4/mmm и отличаются упругой анизотропией [38]. Их установка относительно кристаллофизических осей показана на рис. 3.

Для характерных кристаллографических направлений <10> и <11> подстановка s<sub>11</sub>, s<sub>12</sub>, s<sub>33</sub> из (2.17) в формулы (2.14) и (2.15) в этом случае приводит к следующим выражениям:

$$E_2^{<10>} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}}, \quad \sigma^{<10>} = -\frac{c_{12}}{c_{11}}; \quad (2.19)$$

$$E_2^{<11>} = \frac{2(c_{11} + c_{12})c_{33}}{2(c_{11} + c_{12}) + c_{33}}, \quad \sigma^{<11>} = \frac{2(c_{11} + c_{12}) - c_{33}}{2(c_{11} + c_{12}) + c_{33}}. \quad (2.20)$$

Знак «минус» в выражениях для коэффициента Пуассона выражает тот физический факт, что продольные растяжения структуры вызывают ее поперечное сжатие.

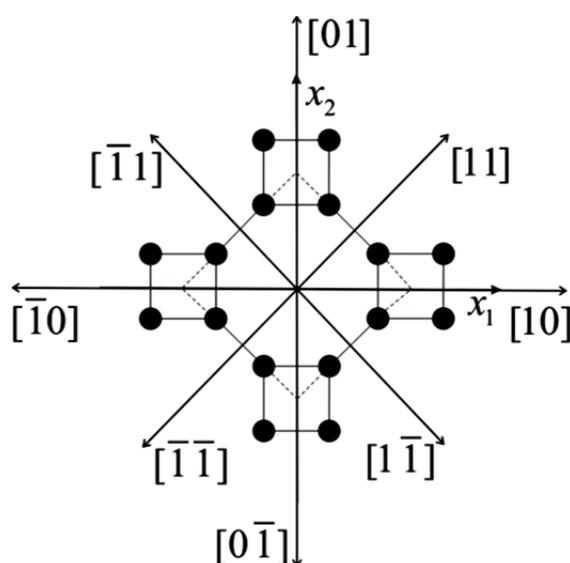


Рис. 3. Порядок установки 2D кристалла типа (C)<sub>44</sub> относительно кристаллографических и кристаллофизических осей. Направления [10], [10], [01], [01] эквивалентны и могут быть обозначены как <10>. Аналогично эквивалентные направления [11], [11], [11], [11] могут быть обозначены как <11>

Результаты расчета E<sub>2</sub> и σ для углеродных 2D кристаллов в сравнении с графеном (C)<sub>6</sub> представлены в табл. 4. Для структуры (C)<sub>44</sub> левые значения соответствуют направлению <11>, а правые – направлению <10>. Значения упругих жесткостей c<sub>11</sub>, c<sub>12</sub>, c<sub>13</sub> взяты из табл. 3. Обратим внимание, что для 2D структуры модуль Юнга, как и упругие жесткости, имеют размерность силы, деленной на длину в первой степени.

Для верификации полученных результатов имеет смысл сопоставить их с известными экспериментальными данными для графена. В работе [39] приведено значение трехмерного модуля Юнга для графеновой наноленты, равное 1 ТПа при коэффициенте жесткости 342 Н/м. Если за характерную толщину графенового слоя принять расстояние между слоями в графите (0,34 нм), то, поделив найденное нами значение E<sub>2</sub> = 327 Н/м на эту толщину, получаем 0,96 ТПа, что близко к экспериментально найденному результату.

Таблица 4

Значения двумерного модуля Юнга и коэффициента Пуассона для графенов

Параметр	(C) <sub>6</sub>	(C) <sub>44</sub>	(C) <sub>63(6)</sub>	(C) <sub>63(12)</sub>	(C) <sub>664</sub>	(C) <sub>634</sub>
E <sub>2</sub> , Н/м	327	187; 63,0	6,00	46,4	220	6,45
σ	0,17	0,66; 0,88	0,63	0,62	0,63	0,62

Из приведенной табл. 4 видно, что высшие графены значительно уступают по своим упругим характеристикам графену (C)<sub>6</sub>, в особенности структуры (C)<sub>63(6)</sub> и (C)<sub>634</sub> с *sp*<sup>3</sup>-гибридизацией атомов углерода. Причины этого обсуждались ранее.

Достоверность рассчитанных нами упругих свойств графенов подтверждается также недавно вышедшей работой [40], в которой приводятся обзорные данные, рассчитанные различными методами и полученные экспериментально по модулю Юнга и коэффициенту Пуассона. Согласно этим данным, значение трехмерного модуля Юнга для графена (C)<sub>6</sub> варьируется в пределах от 0,96 до 1,05 ТПа, а значение коэффициента Пуассона – от 0,17 до 0,22.

### 3. Акустические свойства

Матрицы модулей упругости для графенов классов симметрии *4/mmm* и *6/mmm*, полученные путем редукции соответствующих матриц для трехмерных кристаллов [41], имеют вид

$$\begin{matrix} \text{класс } 4/mmm & & \text{класс } 6/mmm \\ \left( \begin{matrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{matrix} \right)_{(3)} & ; & \left( \begin{matrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{matrix} \right)_{(2)} \end{matrix} . \quad (3.1)$$

В скобках внизу указано количество независимых модулей упругости для каждого класса симметрии. Приняты следующие правила перехода от тензорных обозначений к матричным: 11→1, 22→2, 12, 21→3. Элементы матриц с индексами 4, 5 в двумерных кристаллах отсутствуют, индекс 6 заменяется на 3.

При переходе к двумерным кристаллам матрица направляющих косинусов подвижной системы координат (*x*'<sub>1</sub>, *x*'<sub>2</sub>, *x*'<sub>3</sub>) относительно неподвижной (*x*<sub>1</sub>, *x*<sub>2</sub>, *x*<sub>3</sub>) принимает вид (рис. 4)

$$[a_{\alpha\gamma}] \equiv \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (3.2)$$

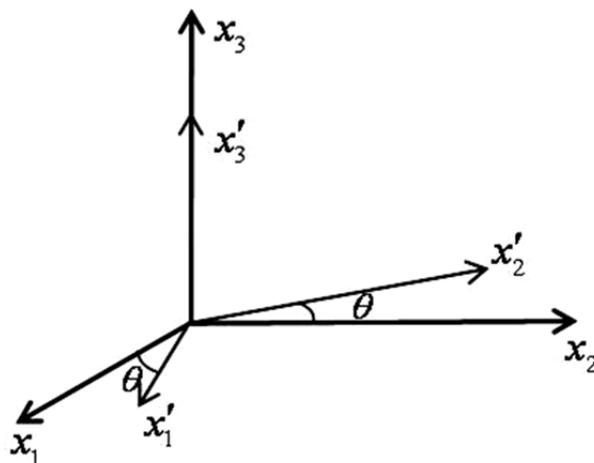


Рис. 4. Расположение координатных осей для двумерных кристаллов

Методика отыскания направлений распространения и поляризации чистых мод упругих волн в 3D и 2D кристаллах была разработана нами и описана в работах [42–47]. В соответствии с ней для 2D кристаллов класса *4/mmm* продольные нормали удовлетворяют условию [46, 47]:

$$\sin 4\theta = 0, \quad (3.3)$$

откуда

$$\theta = n \frac{\pi}{4}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, 7. \quad (3.4)$$

Для 2D кристаллов класса  $6/mmm$  продольные нормали допускают любые решения, т.е. кристаллы этого класса акустически изотропны [46, 47].

Значения компонентов тензора эффективных модулей упругости  $\vec{c}'_{\alpha 1 \alpha 1}$  для 2D кристаллов рассматриваемых классов симметрии принимают указанный ниже вид [46, 47]:

– для класса  $4/mmm$

$$c'_{1111} = (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta)c_{11} + 2\sin^2 \theta \cos^2 \theta (c_{12} + 2c_{33}), \quad (3.5)$$

$$c'_{2121} = (\cos^4 \theta + \sin^4 \theta)c_{33} + 2\sin^2 \theta \cos^2 \theta (c_{11} - c_{12} - c_{33}). \quad (3.6)$$

– для класса  $6/mmm$

$$c'_{1111} = c_{11}, \quad (3.7)$$

$$c'_{2121} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}). \quad (3.8)$$

Для отыскания скоростей распространяющихся вдоль определяемых вышеуказанными условиями продольных нормалей чистых мод упругих волн следует воспользоваться формулами

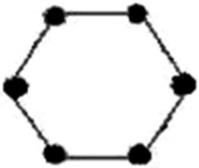
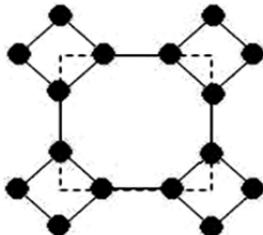
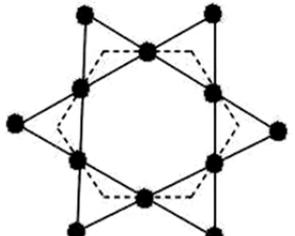
$$v_L = \sqrt{c'_{1111}s_2},$$

$$v_T = \sqrt{c'_{2121}s_2}, \quad (3.9)$$

где  $s_2 = \rho_2^{-1}$  – удельная поверхность кристалла. Их значения для углеродных 2D кристаллов в сравнении с графеном  $(C)_6$  представлены в табл. 5. В соответствующих формулах  $N_A$  – число Авогадро,  $\mu = 0,012$  кг/моль – молярная масса (углерода),  $l$  – длина связи [46].

Таблица 5

Удельные поверхности графенов

Структура		Удельная поверхность	
вид ячейки	обозначение	формула	$s, 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$
1	2	3	4
	$(C)_6$	$s = \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{N_A}{\mu} l^2$	2,63
	$(C)_{44}$	$s = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{2})^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	2,99
	$(C)_{63(6)}$	$s = \frac{4\sqrt{3}}{2} \frac{N_A}{\mu} l^2$	4,01

	(C) <sub>63(12)</sub>	$s = \frac{\sqrt{3}}{6} (2 + \sqrt{3})^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	5,79
--	-----------------------	---	------

Окончание табл. 5

1	2	3	4
	(C) <sub>664</sub>	$s = \frac{\sqrt{3}}{12} (3 + \sqrt{3})^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	3,94
	(C) <sub>634</sub>	$s = \frac{\sqrt{3}}{6} (1 + \sqrt{3})^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	5,09

В табл. 6 представлены результаты вычислений скоростей распространения продольной и поперечной упругих волн в соответствующих графенах по формулам (3.5)–(3.9). Значения упругих постоянных  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{13}$  взяты из табл. 3. Края диапазона значений скорости соответствуют чисто продольным и чисто поперечным волнам, распространяющимся под углами  $\varphi_1 = 0$  и  $\varphi_2 = 45^\circ$  к оси  $x_1$ .

Таблица 6

Характеристики упругих волн в графенах

Параметр	(C) <sub>6</sub>	(C) <sub>44</sub>	(C) <sub>63(6)</sub>	(C) <sub>63(12)</sub>	(C) <sub>664</sub>	(C) <sub>634</sub>
$v_L, 10^3$ м/с	37,4	31,3–31,9	6,30	20,9	37,7	7,30
$v_T, 10^3$ м/с	29,5	13,0–14,3	5,00	16,5	29,8	5,80

Из анализа результатов, представленных в табл. 6, следует, что скорости распространения упругих волн в графене (C)<sub>6</sub> почти вдвое превышают их значения для объемных волн в алмазе [48]. Близки к ним значения скоростей упругих волн и в графенах (C)<sub>44</sub>, (C)<sub>664</sub>. Правда, за счет малой величины  $c_{33}$  по сравнению с  $c_{11}$  и  $c_{12}$  скорость чисто поперечной волны в структуре (C)<sub>44</sub> существенно меньше, чем в графене (C)<sub>6</sub> и в структуре (C)<sub>664</sub>. Несколько меньшими значениями характеризуются скорости распространения упругих волн в структуре (C)<sub>63(12)</sub>. Что касается двумерных углеродных  $sp^3$ -наноаллотропов, то в них скорости распространения упругих волн в несколько раз меньше, чем в  $sp^2$ -наноаллотропах углерода, что связано с их гораздо худшими упругими характеристиками.

На рис. 5 показаны линии фазовых скоростей упругих волн в октаграфене (C)<sub>44</sub> и в графене (C)<sub>6</sub>, построенные с использованием нашей компьютерной программы. Из него видно, что в структуре (C)<sub>44</sub>, принадлежащей к классу симметрии  $4/mmm$ , существуют четыре направления (через каждые  $45^\circ$ ), в которых могут распространяться чистые моды упругих волн. Графен (C)<sub>6</sub>, как и остальные графены, принадлежащие к классу симметрии  $6/mmm$ , является акустически изотропной двумерной средой.

Отметим, что в двумерных кристаллах не встречаются случаи, когда поперечные нормали не совпадают с продольными нормальями.

Выше были рассчитаны упругие характеристики рассматриваемых графенов в сравнении с их частным случаем – графеном (C)<sub>6</sub> и исследованы особенности распространения в них продольных и поперечных (сдвиговых) упругих волн. Однако в графеноподобных планарных наноразмерных структурах наряду с деформациями растяжения/сжатия и деформациями сдвига возможны также упругие деформации изгиба, обуславливающие существование изгибных волн. Такие деформации

необходимо учитывать при разработке устройств гибкой наноэлектроники, а сами изгибные волны могут найти применение в устройствах наноакустоэлектроники.

Волновое уравнение, описывающее изгибные волны в оболочке одноатомной толщины можно получить из уравнения равновесия такой оболочки, изгибаемой действующей на нее внешней силой [49]:

$$D_2 \Delta^2 u = F / S, \quad (3.10)$$

где  $D_2$  – двумерный модуль изгиба;  $\Delta$  – оператор Лапласа по координатам  $x_1$  и  $x_2$  (в плоскости оболочки);  $u$  – смещение частиц;  $F/S$  – сила, действующая на единицу площади оболочки. Уравнение (3.10) аналогично соответствующему уравнению равновесия пластинки конечной толщины, изгибаемой внешней силой [46]. Заменяя в (3.10)  $F/S$  произведением двумерной плотности  $\rho_2$  на ускорение  $\ddot{u}$ , получаем искомое волновое уравнение

$$\rho_2 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + D_2 \Delta^2 u = 0. \quad (3.11)$$

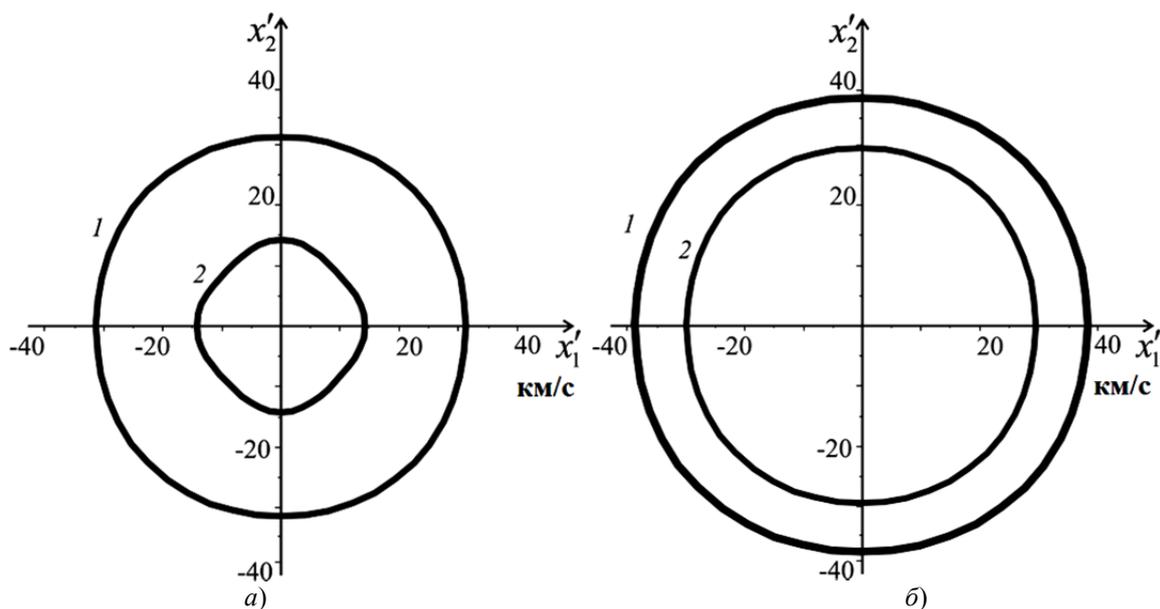


Рис. 5. Линии фазовых скоростей продольных (1) и поперечных (2) упругих волн в графенах  $(C)_{44}$  (а) и  $(C)_6$  (б)

Будем искать решение (3.11) в виде монохроматической изгибной волны с прямолинейным фронтом:

$$u = A \exp[i(\omega t - kr)], \quad (3.12)$$

где волновой вектор  $k = ik_{x_1} + jk_{x_2}$ , т.е.  $k = \sqrt{ik_{x_1}^2 + jk_{x_2}^2}$ . Подстановка (3.12) в (3.11) приводит к следующему дисперсионному уравнению для изгибных волн в оболочках одноатомной толщины:

$$\omega = k^2 \left( \frac{D_2}{\rho_2} \right)^{1/2}. \quad (3.13)$$

Из (3.13) легко найти фазовую  $v_f$  и групповую  $U_f$  скорости распространения изгибных (*flexural* – англ.) волн:

$$v_f = \left( \frac{D_2}{\rho_2} \right)^{1/4} \omega^{1/2}, \quad (3.14)$$

$$U_f = 2 \left( \frac{D_2}{\rho_2} \right)^{1/2} k. \quad (3.15)$$

Отсюда видно, что изгибные волны в планарных двумерных структурах в отличие от продольных и поперечных упругих волн обладают дисперсией: их скорость распространения зависит от частоты (волнового числа).

Двумерный модуль изгиба  $D_2$  так же, как и для пластин конечной толщины [38, 50], можно определить как производную момента  $M$  изгибающей силы  $F$ , действующей на единицу поперечной длины  $W$  изгибаемого слоя по кривизне  $\kappa$  изгиба

$$D_2 = \frac{dM}{d\kappa}. \quad (3.16)$$

Так как  $dM = FdR/W$ , а  $\kappa = 1/R$ , где  $R$  – радиус инерции оболочки относительно оси, перпендикулярной плоскости изгиба (рис. 6), то (3.16) можно переписать в виде

$$D_2 = \frac{FR^2}{W} = E_2 \frac{\Delta l}{l} R^2, \quad (3.17)$$

где  $E_2$  – двумерный модуль Юнга, а  $\Delta l/l = \Delta R/R$  – относительное удлинение оболочки, вызванное ее деформацией растяжения/сжатия, обусловленной изгибом.

Пусть изгибная волна распространяется вдоль произвольной оси  $x'_1$  в плоскости  $(x_1, x_2)$ , соответствующей оболочке, с фазовой скоростью  $v_f$ . Тогда, переходя в подвижную систему отсчета, связанную с фронтом волны, замечаем, что частицы оболочки вращаются по окружностям радиуса  $R$ , равного амплитуде волны  $A$ . Абсолютная величина изменения радиуса

$$\Delta R = \int_0^R dr = R, \quad (3.18)$$

и, таким образом, для изгибных волн в однослойных оболочках

$$D_2 = E_2 R^2 = E_2 A^2. \quad (3.19)$$

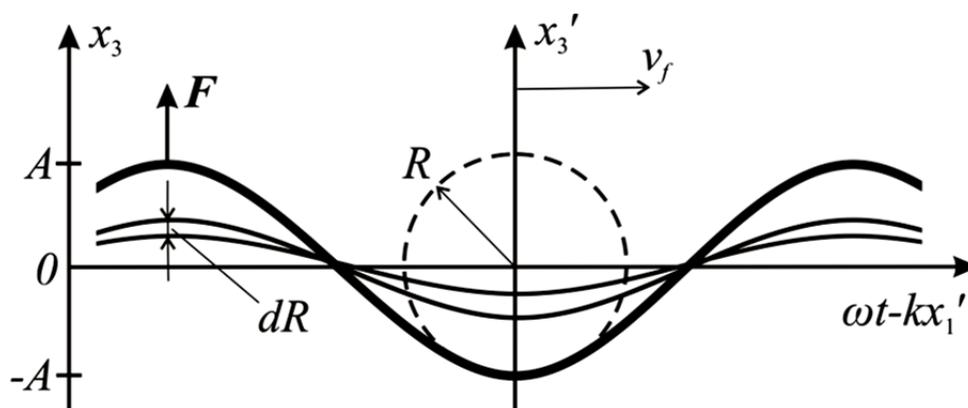


Рис. 6. Деформация оболочки одноатомной толщины в изгибной волне

С учетом (3.19) выражения (3.14), (3.15) для фазовой и групповой скоростей принимают вид

$$v_f = \sqrt[4]{E_2 s} \sqrt{2\pi f A}, \quad (3.20)$$

$$U_f = 2\sqrt{E_2 s} k A, \quad (3.21)$$

здесь  $s = 1/\rho_2$  – удельная поверхность оболочки;  $f$  – частота волны.

Значения  $v_f / \sqrt{2\pi f A}$  приведены в табл. 7.

Таблица 7

Характеристики изгибных волн в графенах

Параметр	(C) <sub>6</sub>	(C) <sub>44</sub>	(C) <sub>63(6)</sub>	(C) <sub>63(12)</sub>	(C) <sub>664</sub>	(C) <sub>634</sub>
$v_f / \sqrt{2\pi f A}, \text{ м}^{1/2} \text{ с}^{-1/2}$	171	152; 117	69,8	155	172	75,5

**Примечание.** Для структуры (C)<sub>44</sub> левые значения соответствуют направлению <11>, а правые – направлению <10>.

Как следует из табл. 7, близкие значения скорости распространения имеют изгибные волны в  $sp^2$ - и в  $sp^3$ -наноаллотропах по отдельности. В  $sp^3$ -наноаллотропах, к которым принадлежат структуры (C)<sub>63(6)</sub> и (C)<sub>634</sub>, эти скорости более чем в два раза меньше, чем в  $sp^2$ -наноаллотропах. На рис. 7 представлены результаты расчета по формуле (3.20) фазовой скорости изгибной волны в графене как функции частоты и амплитуды. В целом фазовая скорость изгибных волн в графенах в несколько раз меньше фазовой скорости продольных и поперечных упругих волн в этих же структурах.

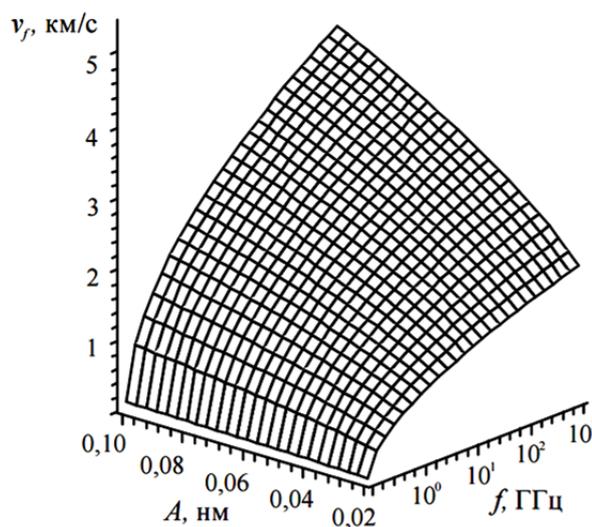


Рис. 7. Зависимость фазовой скорости изгибной волны в графене (C)<sub>6</sub> от ее частоты и амплитуды

Графены с гексагональными супрарячейками (C)<sub>63(6)</sub>, (C)<sub>63(12)</sub>, (C)<sub>664</sub> и (C)<sub>634</sub> являются, как отмечалось выше, акустически изотропными в отношении продольных и поперечных упругих волн. То же самое можно сказать и в отношении распространяющихся в них изгибных волн. Действительно, упругие свойства гексагональных 2D кристаллов не зависят от направления, в них направления фазовой и групповой скоростей всюду совпадают. Величина же групповой скорости в два раза превышает величину фазовой.

Что касается графена (C)<sub>44</sub>, имеющего квадратную супрарячейку, то его упругие свойства, выражаемые через двумерный модуль Юнга, зависят от направления. Рассчитанные выше значения модуля Юнга свидетельствуют о том, что в направлении <10> будут распространяться изгибные волны, величина фазовой скорости которых превышает соответствующую величину в направлении <11>.

На рис. 8 показана линия фазовых скоростей изгибных волн, распространяющихся в супракристалле (C)<sub>44</sub>. Экстремальные значения фазовых скоростей, как и ранее, соответствуют направлениям чистых мод упругих волн. Из рис. 8 видно, что такими направлениями являются направления, отсчитываемые от оси  $x$  через каждые  $45^\circ$ . Не случайно, что похожая картина наблюдалась для чисто продольных и чисто поперечных упругих волн, что связано, очевидно, с квадратной структурой супрарячейки (C)<sub>44</sub>.

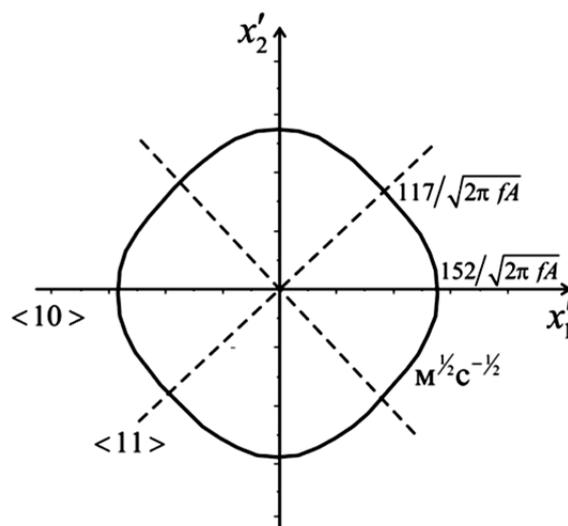


Рис. 8. Линия фазовых скоростей изгибных волн в графене (C)<sub>6</sub>

#### 4. Электронные свойства

Зонная структура и электронные свойства графеноподобной двумерной углеродной решетки с шестиугольными ячейками привлекали внимание исследователей задолго до получения графена Новоселовым и другими в 2004 г. [1, 2]. Пионерской работой такого рода можно считать работу Уоллеса [51]. Используя приближение сильной связи и пренебрегая интегралами перекрытия для 2D атомных орбиталей, он получил симметричное расположение π и π\* электронных связей для подобной структуры со значением интеграла перескока γ<sub>0</sub> между соседними π орбиталями, равным примерно 0,9 эВ. Позднее Ломер [52], Шарлье и другие [53] оценили величину γ<sub>0</sub> как равную 3 и 3,2 эВ соответственно. Как было показано Саито и соавторами [54, 55], симметрия π и π\* связей нарушается, если рассматривается перекрытие 2p<sub>z</sub> орбиталей.

Предсказание новых устойчивых графеноподобных двумерных структур, таких как пентагептиты [56, 57], хэкелиты [58], графины [59, 60], графдины [61], скварографиты [62] и т.д., состоящих из углеродных и других атомов, обусловило развитие численных методов для вычисления их свойств.

Конечно, самая полная информация о физических свойствах графеноподобных двумерных структур может быть получена на основе численных расчетов с использованием методов теории функционала плотности (density functional theory, DFT). Однако, как было показано в недавних работах [63, 64], приближение сильной связи (tight binding, TB) может быть очень эффективным теоретическим подходом для изучения электронных и транспортных свойств двумерных углеродных наноаллотропов. Также были предложены комбинированные DF–TB модели для подобных вычислений [63].

В данной работе мы исследуем электронные свойства графенов (C)<sub>44</sub>, (C)<sub>63(12)</sub>, (C)<sub>664</sub> (см. рис. 1) с sp<sup>2</sup>-гибридизацией.

Базисные векторы обратной решетки **b**<sub>1</sub>, **b**<sub>2</sub> связаны с векторами трансляции **a**<sub>1</sub>, **a**<sub>2</sub> следующими соотношениями

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, \quad (4.1)$$

а результаты их расчетов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Базисные векторы прямой и обратной решеток

(C) <sub>44</sub>	(C) <sub>63(12)</sub>	(C) <sub>664</sub>
$\mathbf{a}_1 = (\sqrt{2}l_1 + l_2, 0)$ $\mathbf{a}_2 = (0, \sqrt{2}l_1 + l_2)$	$\mathbf{a}_1 = \left( \frac{2\sqrt{3}+3}{2}, -\frac{\sqrt{3}+2}{2} \right) l$ $\mathbf{a}_2 = (0, \sqrt{3}+2) l$	$\mathbf{a}_1 = \left( 2\sqrt{3}+1, -\frac{\sqrt{3}+3}{2} \right) l$ $\mathbf{a}_2 = \left( 0, \sqrt{16+\frac{9\sqrt{3}}{2}} \right) l$

$a =  \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2  = (\sqrt{2}l_1 + l_2)$	$a =  \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2  = (\sqrt{3} + 2) l$	$a =  \mathbf{a}_1  =  \mathbf{a}_2  = \left( \sqrt{16 + \frac{9\sqrt{3}}{2}} \right) l$
$\mathbf{b}_1 = (0, 1) \frac{2\pi}{a}$ $\mathbf{b}_2 = (1, 0) \frac{2\pi}{a}$	$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2}{\sqrt{3}}, 0 \right) \frac{2\pi}{a}$ $\mathbf{b}_2 = \left( 1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \frac{2\pi}{a}$	$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{2}{\sqrt{3}}, 0 \right) \frac{2\pi}{a}$ $\mathbf{b}_2 = \left( 1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \frac{2\pi}{a}$

Векторы обратной решетки позволяют построить соответствующую первую зону Бриллюэна (рис. 9). Структуры  $(C)_{63(12)}$  и  $(C)_{664}$ , как и графен, обладают поворотной осью 6-го порядка, поэтому их первая зона Бриллюэна имеет вид правильного шестиугольника, как показано на рис. 9,а. Пунктиром показана альтернативная зона. Как и в случае графена, зона Бриллюэна содержит три точки высокой симметрии: две эквивалентные в вершинах шестиугольника –  $K$  и  $K'$ , и одну на середине стороны –  $M$ . Структура  $(C)_{44}$  обладает поворотной осью симметрии 4-го порядка, ее первая зона Бриллюэна имеет вид квадрата с двумя  $S$  точками на серединах сторон и одной  $M$  точкой в его углу.

Зонная структура кристаллических материалов исследуется с использованием как DFT-методов, так и в приближении сильной связи. Вычисления из первых принципов были выполнены с использованием пакета VASP [66]. Для обменных корреляционных потенциалов были приспособлены приближения локальной плотности в форме Пердью – Зангера (LDA) и обобщенного градиента (GGA), разработанные Пердью и Вангом. Энергия обрезалась на значении 240 эВ. Сетка  $9 \times 9 \times 1$   $k$ -точек формировалась по схеме Монхорста – Пака. Для вычисления использовалась изолированная плоская структура. Во избежание взаимодействия между слоями расстояние между ними устанавливалось равным 30 Å.

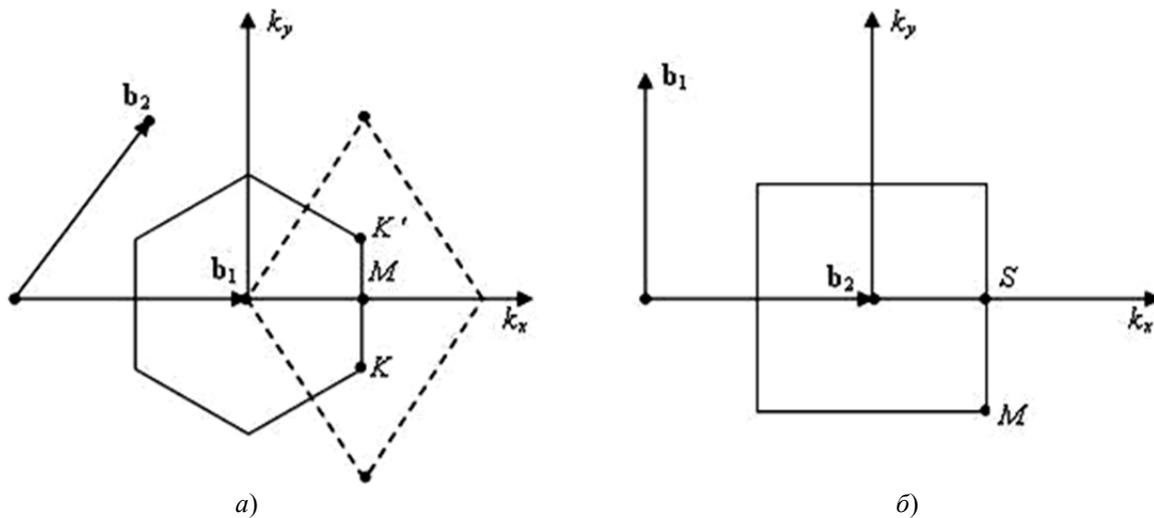


Рис. 9. Первая зона Бриллюэна: а – для структур  $(C)_{63(12)}$  и  $(C)_{664}$ ; б – для структуры  $(C)_{44}$

В рамках приближения сильной связи из четырех валентных электронов рассматривался только  $2p_z$  электрон, с которым связана электропроводность структуры. Остальные электроны образуют ковалентные связи с соседними атомами в плоскости структуры и не дают вклада в проводимость.

Блоховская функция  $2p_z$  электрона, сконструированная на основе атомных волновых функций, имеет вид

$$\psi = \sum_{i=1}^n C_i \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (4.2)$$

где  $\phi_i$  – базисная волновая функция, относящаяся к атому  $i$  внутри элементарной ячейки, имеющему радиус-вектор  $\mathbf{R}_i$ ;  $n$  – количество атомов в ячейке. Матричные элементы гамильтониана

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\tau = V_{pp\pi} \sum_{\text{ближайшие соседи}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)] \quad (4.3)$$

записывались в приближении взаимодействия лишь между ближайшими соседями. Перекрытие волновых функций при построении гамильтониана не учитывалось.

Интегралы перескока  $V_{pp\pi}$  обычно определяются либо путем подгонки к экспериментальным данным, либо к результатам, полученным DFT-методами. Мы рассчитывали эти интегралы по формуле, предложенной Гудвином [67]:

$$V_{pp\pi} = V_{pp\pi}^0 \left(\frac{r_0}{l}\right)^n \exp\left[n\left[-\left(\frac{l}{r_c}\right)^{n_c} + \left(\frac{r_0}{r_c}\right)^{n_c}\right]\right]. \quad (4.4)$$

Здесь  $l$  – расстояние между атомами в исследуемой структуре. Значения параметров  $V_{pp\pi}^0$ ,  $r_0$ ,  $r_c$ ,  $n$  и  $n_c$  (табл. 9) были взяты из работы [67].

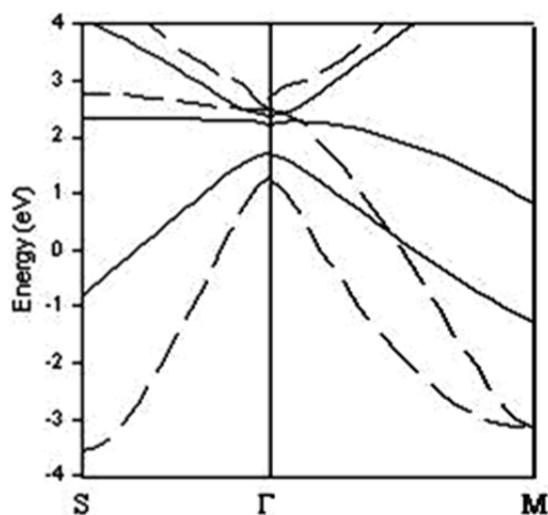
Энергетические характеристики электронов были получены при численном решении задачи на собственные значения гамильтониана.

На рис. 10 показаны результаты расчетов зонных структур для рассматриваемых графенов. Уровень Ферми соответствует 0 эВ. Видно, что результаты, полученные DFT-методами (пунктирная линия), качественно схожи с результатами, полученными с использованием метода сильной связи (сплошная линия). Результаты, полученные нами для  $(C)_{63(12)}$ ,  $(C)_{44}$  и  $(C)_{664}$ , качественно схожи и с результатами, полученными для них же, но методом ТВ–DF [6].

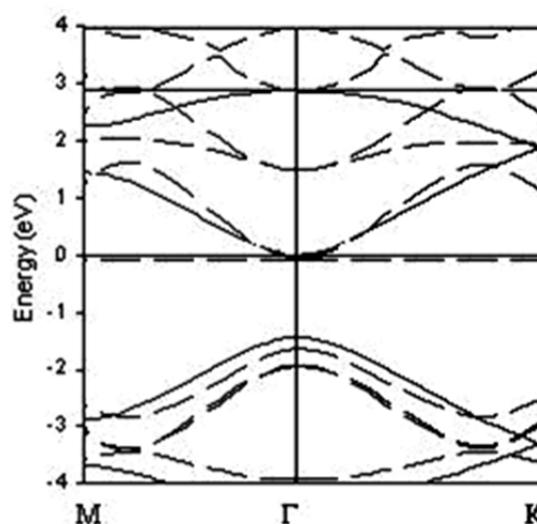
Таблица 9

Интегралы перескока

	(C) <sub>44</sub>		(C) <sub>63(12)</sub>	(C) <sub>664</sub>
$V_{pp\pi}^0$ , эВ			-1,829	
$r_0$ , Å			1,54	
$r_c$ , Å			2,87	
$n$			2,00	
$n_c$			6,85	
$l$ , Å	1,48	1,38	1,71	1,56
$V_{pp\pi}$ , эВ	-1,997	-2,311	-1,440	-1,777



а)



б)

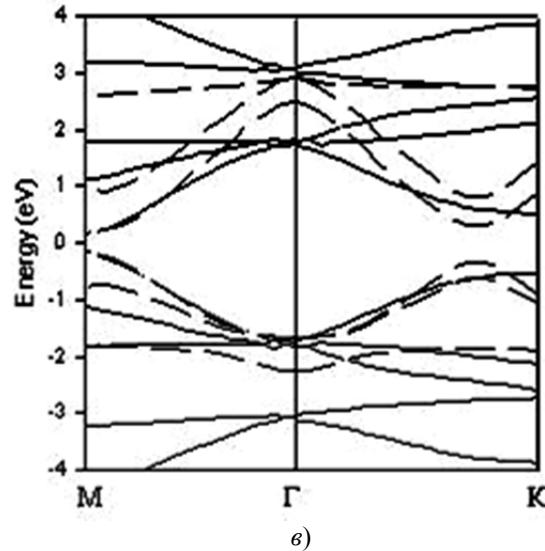


Рис. 10. Зонная структура: *a* – для (C)<sub>44</sub>; *b* – для (C)<sub>63(12)</sub>; *в* – для (C)<sub>664</sub>. Пунктирной линией показаны результаты расчета DFT-методами, сплошной – методом сильной связи

В табл. 10 приведено сравнение результатов. Полученные результаты показывают, что (C)<sub>44</sub> и (C)<sub>63(12)</sub> обладают нулевой запрещенной зоной и принадлежат к полуметаллам, а (C)<sub>664</sub> является узкозонным полупроводником, причем ширина запрещенной зоны, полученная нами, составляет 0,33 эВ (ТВ метод) и 0,34 эВ (DFT метод), что сильно отличается от результата работы [6], в которой приводится значение 1,14 эВ. Как нам представляется, результат 0,33 эВ ближе к истинному, так как  $p_z$  электрон слабо связан с атомом и для его перевода в зону проводимости не требуется много энергии.

Таблица 10

Сравнение результатов расчета ширины запрещенной зоны с данными работы [6]

Структура	(C) <sub>44</sub>			(C) <sub>63(12)</sub>			(C) <sub>664</sub>		
	наст. работа		ТВ–DF [6]	наст. работа		ТВ–DF [6]	наст. работа		ТВ–DF [6]
	TB	DFT		TB	DFT		TB	DFT	
Ширина запрещенной зоны, эВ	0	0	0	0	0	0	0,33	0,34	1,14

### 5. Оптические свойства графенов с $sp^2$ -гибридизацией

Полная проводимость может быть представлена в виде суммы межзонной и внутризонной проводимости  $\sigma = \sigma_{\text{inter}} + \sigma_{\text{intra}}$  [68]. Будем рассматривать электрическое поле, вектор напряженности которого находится в плоскости исследуемых структур. В данной плоскости исследуемые структуры обладают изотропией по отношению к электрическим и оптическим свойствам.

Межзонная проводимость определяется выражением [69]

$$\sigma_{\text{inter}} = \frac{e^2}{2\pi m^2 \omega} \sum_{v,c} \iint (f(E_v) - f(E_c)) |P_{v,c}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) d^2k, \quad (5.1)$$

где  $f$  – функция Ферми. Суммирование проводится по заполненной валентной зоне ( $v$ ) и свободной зоне проводимости ( $c$ ). Матричные элементы оператора импульса можно выразить следующим образом [68]:

$$|P_{v,c}(\mathbf{k})|^2 = \frac{1}{2} |\langle \mathbf{c} | P_x | \mathbf{v} \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle \mathbf{c} | P_y | \mathbf{v} \rangle|^2 = \frac{1}{2} \left| \langle \mathbf{c} | \frac{m}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial k_x} | \mathbf{v} \rangle \right|^2 + \frac{1}{2} \left| \langle \mathbf{c} | \frac{m}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial k_y} | \mathbf{v} \rangle \right|^2,$$

где  $c$  и  $v$  – собственные векторы для собственных значений гамильтониана, принадлежащих зоне проводимости и валентной зоне соответственно.

Внутризонная проводимость определяется теорией Друде [69]:

$$\sigma_{\text{intra}} = \frac{i\varepsilon_0\omega_p^2}{\omega + i\Gamma},$$

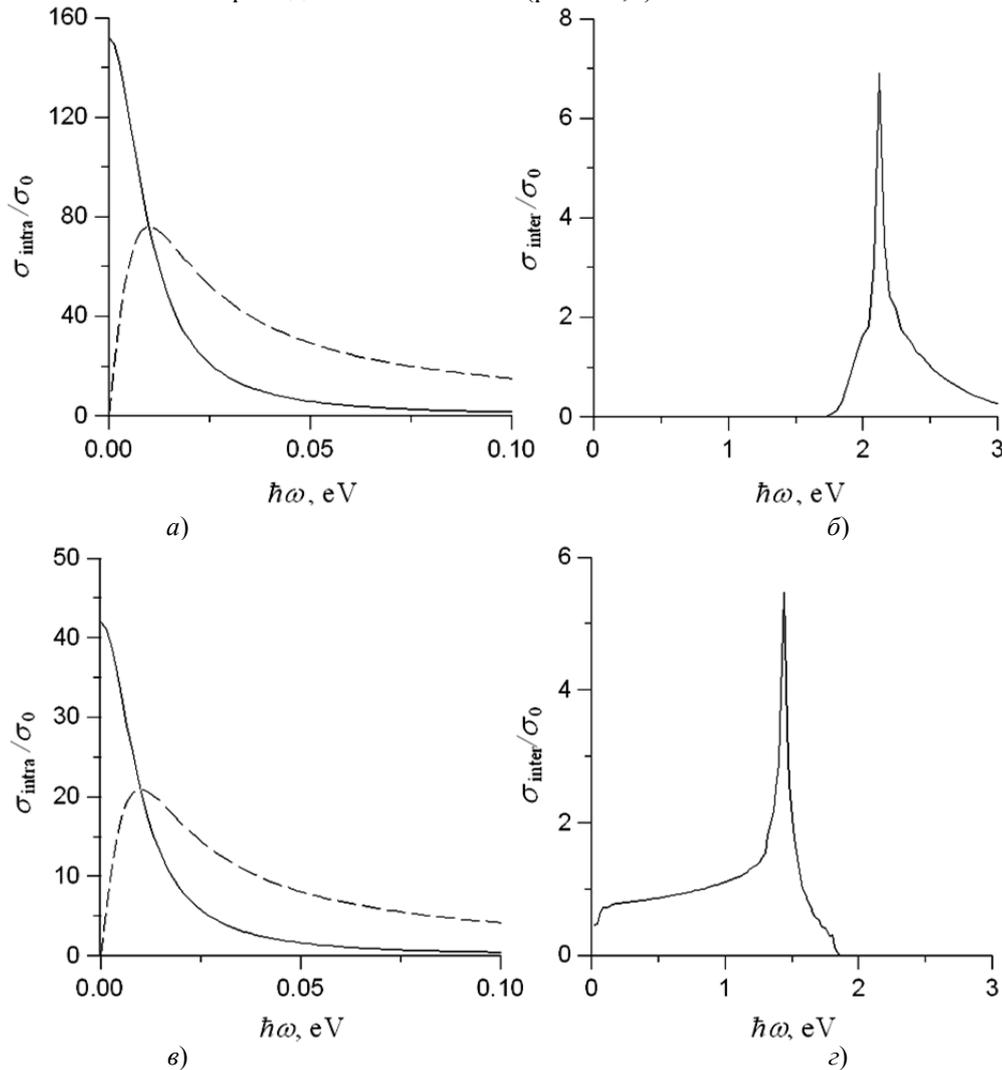
здесь  $\Gamma$  – коэффициент затухания, а  $\omega_p$  – плазменная частота, находящаяся из выражения [69]

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar^2\varepsilon_0} \sum_n \iiint \left( \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_x} \right)^2 \delta(E_n(\mathbf{k}) - E) d^2k f'(E) dE. \quad (5.2)$$

Интегралы в (5.1) и (5.2) были рассчитаны численно методом треугольника [70]. При этом интегралы по волновому числу заменялись суммированием по двумерным сеткам  $12 \times 12$  (для  $(C)_{44}$ ) и  $18 \times 18$  (для  $(C)_{63(12)}$  и  $(C)_{664}$ )  $k$ -точек в зоне Бриллюэна. При увеличении линейного размера сетки на единицу результаты вычислений изменялись во втором знаке после запятой. Расчеты проводились для следующих параметров:  $E_f = 0$  эВ,  $\hbar\Gamma = 10$  мэВ и  $kT = 25$  мэВ ( $T = 300$  К). Энергия фотонов бралась в интервале от 0 до 3 эВ, который включает в себя оптический диапазон. Результаты вычислений представлены на рис. 11.

Результаты показывают, что проводимость структур  $(C)_{44}$  и  $(C)_{63(12)}$  выше, чем у графена. Так, например, расчеты межзонной проводимости для тех же самых значений температуры и энергии Ферми, приведенные в работе [71], дают для него значение  $\sigma_{\text{inter}}/\sigma_0 = 4$ . Анализ зависимостей межзонной проводимости от частоты падающего излучения (см. рис. 11) выявил следующее.

$(C)_{44}$ . Генерация фотоэлектронов начинается с энергии 1,72 эВ, достигает максимума при энергии 2,12 эВ и заканчивается при энергии 3,13 эВ, что соответствует разности энергий между потолком валентной зоны и зоны проводимости в точке  $S$  (рис. 10,а).



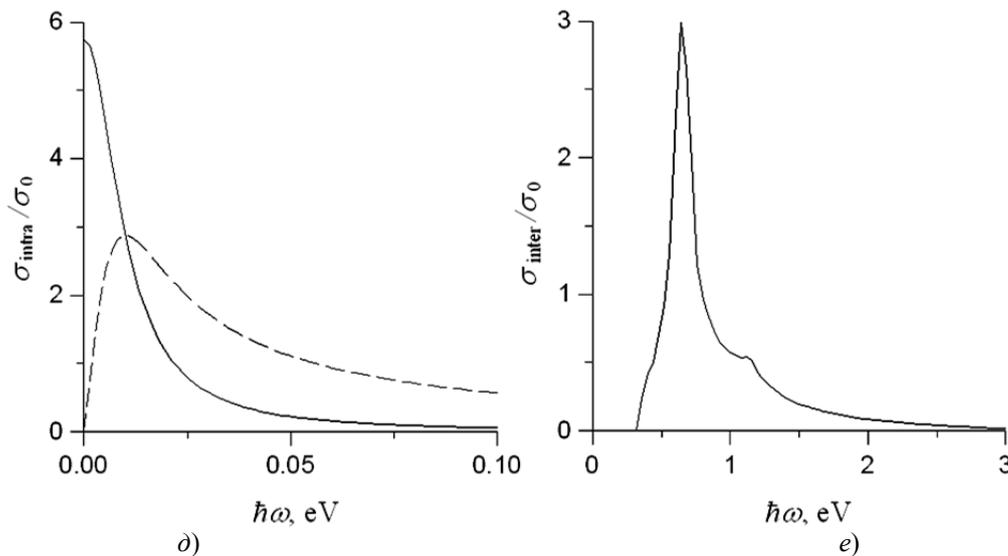


Рис. 11. Оптическая проводимость графенов: *a, б* – для  $(C)_{44}$ ; *в, з* –  $(C)_{63(12)}$ ; *д, е* –  $(C)_{664}$ .  
 Пунктирной линией показана действительная часть внутризонной проводимости,  $\sigma_0 = e^2/4h$ .  
 При расчетах были использованы следующие значения параметров:  $E_f = 0$  эВ,  $kT = 25$  мэВ,  $\hbar\Gamma = 10$  мэВ

$(C)_{63(12)}$ . Как и у графена  $(C)_6$ , генерация фотоэлектронов в этой структуре начинается при практически нулевой энергии фотонов. Это связано со смыканием валентной зоны с зоной проводимости в точке  $\Gamma$  (рис. 10,*б*), подобно смыканию этих зон у графена в точке  $K$ . Максимум проводимости наблюдается при 1,44 эВ, что соответствует межзонным переходам в точке  $M$ . Небольшой перегиб при 1,80 эВ соответствует переходам в точке  $K$ .

$(C)_{664}$ . Генерация фотоэлектронов начинается с энергии, равной 0,33 эВ, соответствующей переходам в точке  $M$  (рис. 10,*в*). Максимум проводимости наблюдается при 0,68 эВ. Перегиб при энергии, равной 1,16 эВ, соответствует переходам в точке  $K$ .

Большая по сравнению с графеном  $(C)_6$  внутризонная проводимость  $(C)_{44}$  и  $(C)_{63(12)}$  (рис. 11,*а* и *в*) связана, по нашему мнению, с тем, что большее, чем у графена, число дает больший вклад в плазменную частоту и, следовательно, в проводимость. Кроме того, валентная зона и зона проводимости  $(C)_{44}$  пересекаются, что обуславливает большую концентрацию свободных носителей заряда и большую плазменную частоту.

По формуле [69]

$$n = \sqrt{1 + \frac{i\sigma(\omega)}{d\omega\epsilon_0}}$$

для исследуемых графенов были оценены комплексные показатели преломления  $\tilde{n} = n_r + n_i i$  в направлении, параллельном их плоскостям. Значения уровня Ферми, температуры и коэффициента затухания для графена  $(C)_6$  брались такими же, как и для других графенов. Толщина кристаллических листов  $d$  считалась равной 3,35 Å (на самом деле это расстояние между слоями в графеновой сверхрешетке). На рис. 12 показаны зависимости действительной  $n_r$  и мнимой  $n_i$  частей показателя преломления от частоты. В отличие от «прозрачного» графена высшие графены имеют узкие зоны непропускания. Нулевое значение  $n_r$  в диапазоне от 0,85 до 1,7 эВ для  $(C)_{44}$ , от 1,85 до 2,35 эВ для  $(C)_{63(12)}$  и от 0,2 до 0,35 эВ для  $(C)_{664}$  показывает, что электромагнитные волны соответствующих энергий, падающие в плоскости супракристаллов, претерпевают полное отражение. Для  $(C)_{664}$  показатель преломления равен 1 в интервале от 1,6 до 3 эВ, т.е. во всем оптическом диапазоне электромагнитные волны распространяются вдоль двумерного листа без преломления.

Полученные результаты показывают, что две структуры ( $(C)_{44}$  и  $(C)_{63(12)}$ ) являются полуметаллами, а  $(C)_{664}$  – узкозонным полупроводником. Сравнение проводимости высших графенов с проводимостью графена  $(C)_6$  показало, что  $(C)_{44}$  и  $(C)_{63(12)}$  имеют проводимость, значительно превышающую проводимость  $(C)_6$ , что делает их весьма перспективными для использования в наноэлектронике. Ярко выраженные максимумы межзонной проводимости на определенных частотах позволяют рассматривать высшие графены в качестве материалов для детекторов излучения соответствующих частот. Наличие областей полного отражения электромагнитных волн, в том числе и в оптическом диапазоне, позволяет использовать их в качестве фильтров.

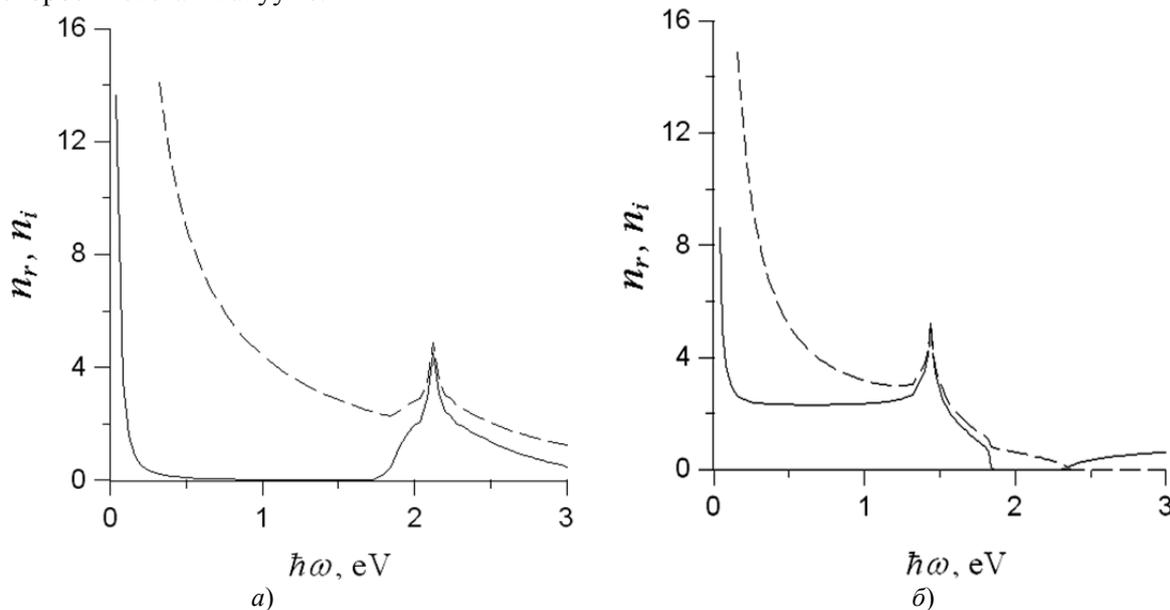
### Заключение

В настоящем обзоре описана кристаллическая структура 2D наноаллотропов углерода, называемых графенами. К ним относится классический графен ( $C_6$ ) с гексагональными ячейками в виде пчелиных сот, так и высшие графены с ячейками более сложной формы. К последним относятся ( $C_{44}$ ) – октатетраграфен (октаграфен), ( $C_{63(6)}$ ) – гексатриграфен, ( $C_{63(12)}$ ) – додекатриграфен, ( $C_{664}$ ) – додекагексатетраграфен, ( $C_{634}$ ) – гексатетратриграфен.

Показано, что термодинамическая устойчивость высших графенов значительно хуже, чем графена ( $C_6$ ): их энергия связи на один атом в 1,7–6,5 раз меньше. Тем не менее они вполне могут существовать в метастабильном состоянии при размерах, достаточных для исследования и использования.

Мы ограничились анализом лишь акустических и оптических свойств графенов, предварительно рассмотрев их упругие и электронные характеристики. Выяснено, что скорости распространения упругих волн в классическом графене ( $C_6$ ) почти вдвое превышают их значения для объемных упругих волн в алмазе: 37,4 км/с – для продольных волн и 29,5 км/с – для поперечных волн. Близки к ним значения скоростей упругих волн и в графенах ( $C_{44}$ ) и ( $C_{664}$ ), являющихся  $sp^2$ -наноаллотропами, как и ( $C_6$ ). Скорости распространения упругих волн в  $sp^3$ -наноаллотропах углерода, таких как ( $C_{63(6)}$ ) и ( $C_{634}$ ), в несколько раз меньше, чем в  $sp^2$ -наноаллотропах, что объясняется их гораздо худшими упругими свойствами.

Что касается оптических свойств графенов, то классический графен ( $C_6$ ) прозрачен во всем диапазоне длин волн видимого света и ближней части ИК-излучения, имея показатель преломления, изменяющийся в интервале от 1,6 (при  $\lambda = 405$  нм) до 2,5 (при  $\lambda = 1060$  нм). Высшие графены имеют узкие зоны непрозрачности в оптическом диапазоне. Еще одна их интересная особенность состоит в том, что на некоторых длинах волн эти графены имеют показатель преломления, близкий к единице. Например, при  $\lambda = 405$  нм все  $sp^2$ -наноаллотропы углерода типа высших графенов имеют  $n \sim 1$ . Это означает, что свет такой длины волны распространяется вдоль графенового листа со скоростью равной скорости света в вакууме.



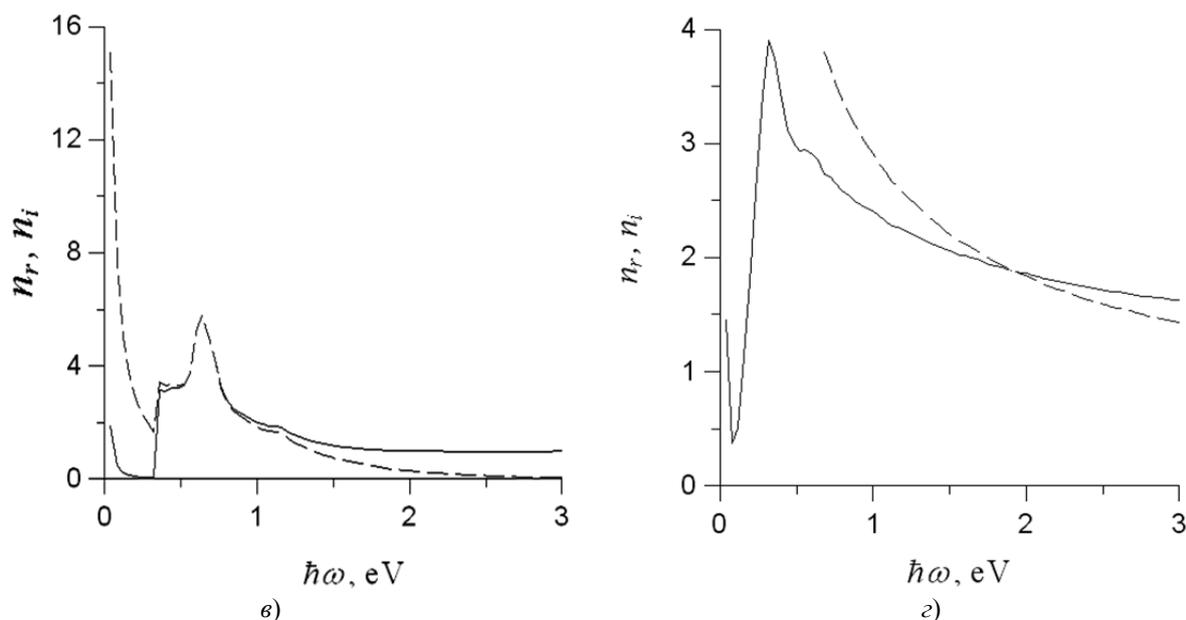


Рис. 12. Показатель преломления: *a* – для (C)<sub>44</sub>, *b* – (C)<sub>63(12)</sub>, *в* – (C)<sub>664</sub>, *г* – графен.  
Сплошной линией показана действительная часть  $n_r$ , пунктирной линией показана мнимая часть  $n_i$

Полученные результаты могут найти применение при разработке наноакустоэлектронных и наноакустооптических устройств обработки сигналов.

### Список литературы

1. Electric field effect in atomically thin carbon film / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // *Science*. – 2004. – Vol. 306, № 5696. – P. 666–669.
2. Two-dimensional atomic crystals / K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim // *Proc. Nat. Acad. Sci. (PNAS)* – 2005. – Vol. 102, № 30. – P. 10451–10453.
3. Observation of Landau levels of Dirac fermions in graphite / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov // *Nature*. – 2005. – Vol. 438. – P. 197–201.
4. Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate / E. Rolling, G. H. Gweow, S. Y. Zhou, B. S. Mun, J. L. McChesney, B. S. Hussain, A. V. Fedorov, P. N. First, V. A. de Heer, A. Lanzara // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2006. – Vol. 67. – P. 2172 – 2176.
5. Браже, Р. А. Компьютерное моделирование физических свойств супракристаллов / Р. А. Браже, А. А. Каренин // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки*. – 2011. – Т. 18, № 2. – С. 105–112.
6. Enyashin, A. N. Graphene allotropes / A. N. Enyashin, A. L. Ivanovskii // *Phys. Status Solidi (b)*. – 2011. – Vol. 8. – P. 1879–1883.
7. Беленков, Е. А. Классификация структурных разновидностей углерода / Е. А. Беленков, В. А. Грешняков // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55, № 8. – С. 1640–1650.
8. Подливаев, А. И. Кинетическая устойчивость октаграфена / А. И. Подливаев, Л. А. Опенов // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55, № 12. – С. 2464–2467.
9. Kepler, J. *Weltharmonik II. Buch der Weltharmonik* / J. Kepler, R. Oldenbourg. – Verlag : München – Berlin, 1939. – P. 63.
10. URL: <http://www.abinit.org>
11. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Phys. Rev. B*. – 1976. – Vol. B13, № 12. – 5188 p.
12. Koskinen, P. Self-passivating edge reconstructions of graphene / P. Koskinen, S. Malola, H. Häkkinen // *Phys. Rev. Lett*. – 2008. – Vol. 101. – P. 115502(1–4).
13. Hydrogen adsorption on graphene: a first principles study / V. V. Ivanovskaya, A. Zobelli, D. Teillet-Billy, N. Rougeau, V. Sidis, P. R. Briddon // *Eur. Phys. J.* – 2010. – Vol. B76. – P. 481–486.
14. Cohesion energetics of carbon allotropes: quantum Monte Carlo Study / H. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, Y. Kwon, J. Kim // *ArXiv: 1401.0105v2 [cond-mat.mtrl-sci]* 3 Jan 2014.
15. Electromechanical resonators from graphene / J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen // *Science*. – 2007. – Vol. 315. – P. 490–493.
16. Браже, Р. А. Упругие характеристики углеродных 2D-супракристаллов в сравнении с графеном / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Каренин, Р. М. Мефтахутдинов // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53, № 7. – С. 1406–1408.

17. Давыдов, С. Ю. К построению модели термодеструкции карбида кремния с целью получения графитовых слоев / С. Ю. Давыдов, А. А. Лебедев, Н. Ю. Смирнова // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 3. – С. 452–454.
18. Давыдов, С. Ю. Оценки упругих характеристик графенов / С. Ю. Давыдов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 10. – С. 2041–2042.
19. Давыдов, С. Ю. Об упругих характеристиках графена и силицена / С. Ю. Давыдов // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 1. – С. 172–174.
20. Давыдов, С. Ю. Упругие свойства графена: модель Китинга / С. Ю. Давыдов // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 756–758.
21. Харрисон, У. Электронная структура и свойства твердых тел : в 2 т. : пер. с англ. / У. Харрисон. – М. : Мир, 1983. – Т. 1. – 381 с.
22. Keating, P. N. Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure / P. N. Keating // Phys. Rev. – 1966. – Vol. 145, № 2. – P. 637–645.
23. Браже, Р. А. Упругие волны в углеродных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 8. – С. 1614–1618.
24. Ландау, Л. Д. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 1987. – 248 с.
25. Xin, Z. Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory / Z. Xin, Z. Jianjun, O.-Y. Zhong-can // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62, № 20. – P. 13692–13696.
26. Lu, J. P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes / J. P. Lu // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 79, № 7. – P. 1297–1300.
27. Kudin, K. N. C<sub>2</sub>F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations / K. N. Kudin, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64, № 23. – P. 235406.
28. Lier, G. V. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. / G. V. Lier, C. V. Alsenoy, V. V. Doran, P. Geerlings // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 326, № 1–2. – P. 181–185.
29. Mechanical properties of graphene nanoribbons / R. Faccio, P. A. Denis, H. Pardo, C. Groyenola, A. W. Momburu // J. Phys. : Cond. Matter. – 2009. – Vol. 21, № 28. – P. 285304.
30. Cornwell, C. F. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression / C. F. Cornwell, L. T. Wille // Solid State Commun. – 1997. – Vol. 101, № 8. – P. 555–558.
31. Yakobson, B. I. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response / B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 76, № 14. – P. 2511–2514.
32. Глухова, О. Е. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок типа zigzag и armchair от геометрических параметров / О. Е. Глухова, О. А. Терентьев // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1329–1335.
33. Глухова, О. Е. Эмпирическое моделирование продольного растяжения и сжатия графеновых наночастиц и нанолент / О. Е. Глухова, А. С. Колесникова // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 9. – С. 856–1860.
34. Браже, Р. А. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона планарных и нанотубулярных супракристаллических структур / Р. А. Браже, В. С. Нефедов, А. И. Кочаев // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 2. – С. 1347–1349.
35. Шувалов, Л. А. Современная кристаллография : в 4 т. Т. 4. Физические свойства кристаллов / Л. А. Шувалов, А. А. Урусовская, И. С. Желудев. – М. : Наука, 1981. – 496 с.
36. Переломова, Н. В. Задачник по кристаллофизике / Н. В. Переломова, М. М. Тагиева. – 2-е изд., перераб. – М. : Наука, 1982. – 285 с.
37. Lee, C. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene / C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone // Science. – 2008. – Vol. 321, № 5887. – P. 385–388.
38. Жилин, П. А. Прикладная механика. Основы теории оболочек / П. А. Жилин. – СПб. : Изд-во политехн. ун-та, 2006. – 167 с.
39. Kim, S. Y. On effective plate thickness of monolayer graphene from flexural wave propagation / S. Y. Kim, H. S. Park // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110, № 5. – P. 054324.
40. Fthenakis, Z. G. Graphene allotropes under extreme uniaxial strain: an ab initio theoretical study / Z. G. Fthenakis, N. N. Lathiotakis // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – P. 16418–16427.
41. Най, Дж. Физические свойства кристаллов : пер. с англ. / Дж. Най. – 2-е изд. – М. : Мир, 1967. – 388 с.
42. Браже, Р. А. Общий метод поиска чистых мод упругих волн в кристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2010. – Т. 15, № 3. – С. 115–125.
43. Kochaev, A. I. Pure modes for elastic waves in crystals: mathematical modeling and search / A. I. Kochaev, R. A. Brazhe // Acta Mechanica. – 2011. – Vol. 220, № 1–4. – P. 199–207.
44. Kochaev, A. I. Mathematical modeling of elastic wave propagation in crystals: 3D-wave surfaces / A. I. Kochaev, R. A. Brazhe // Acta Mechanica. – 2011. – Vol. 222, № 1–2. – P. 193–198.
45. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2011614305 : выдано Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам ; зарег. в Реестре программ для ЭВМ 31.05.2011 / Кочаев А. И.
46. Кочаев, А. И. 2D-наноакустика / А. И. Кочаев ; под науч. ред. Р. А. Браже. – Ульяновск : УлГТУ, 2014. – 76 с.

47. Браже, Р. А. Чистые моды упругих волн в двумерных кристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // Радиоэлектронная техника : межвуз. сб. науч. тр. / под ред. В. А. Сергеева. – Ульяновск, 2010. – С. 40–45.
48. Акустические кристаллы / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, Н. В. Переломова и др. ; под ред. М. П. Шаскольской. – М. : Наука, 1982. – 632 с.
49. Ландау, Л. Д. Теоретическая физика : учеб. пособие : в 10 т. Т. VII. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – 4-е изд., исправл. и доп. – М. : Наука, 1987. – 248 с.
50. Lu, Q. Elastic bending modulus of monolayer graphene / Q. Lu, M. Arroyo, R. Huang // J. Phys. D : Appl. Phys. – Vol. 42, № 10. – P. 102002(1–6).
51. Wallace, P. R. The band theory of graphite / P. R. Wallace // Phys. Rev. – 1947. – Vol. 71. – P. 622–634.
52. Lomer, W. M. The valence bands in two-dimensional graphite / W. M. Lomer // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1955. – Vol. 227. – P. 330–349.
53. Charlier, J.-C. Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite / J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, X. Gonze, J.-P. Vigreron // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44. – P. 13237–13249.
54. Saito, R. Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhouse, M. S. Dresselhouse. – Imperial, London, 1998.
55. Saito, R. Optical properties and Raman spectroscopy of carbon nanotubes / R. Saito, H. Kataura // Carbon Nanotubes – Topics Appl. Phys. – 2001. – Vol. 80. – P. 213–247.
56. Crespi, V. H. Prediction of a pure-carbon planar covalent metal / V. H. Crespi, L. X. Benedict, M. L. Cohen, S. G. Louie // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. R13303–R13305.
57. Deza, M. Pentaheptite modifications of the graphite sheet / M. Deza, P. W. Fowler, M. Shtorgin, K. Vietze // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2000. – Vol. 40. – P. 1325–1332.
58. Terrones, H. New metallic allotropes of planar and tubular carbon / H. Terrones, M. Terrones, E. Hernandez, N. Grobert, J.-C. Charlier, P.M. Ajayan // Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84. – P. 1716–1719.
59. Baughman, R. H. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: layered phases containing  $sp^2$  and  $sp$  atoms / R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz // J. Chem. Phys. – 1987. – Vol. 87. – P. 6687–6700.
60. Narita, N. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family / N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, K. Nakao // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 11009–11014.
61. Halley, M. M. Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: synthesis of graphdiyne substructures / M. M. Halley, S. C. Brand, J. J. Park // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1997. – Vol. 36. – P. 836–838.
62. Bucknum, M. J. The squarographites: a lesson in the chemical topology of tessellations in 2- and 3-dimensions / M.J. Bucknum, E.A. Castro // Solid State Sci. – 2008. – Vol. 10. – P. 1245–1251.
63. Kim, B. G. Graphyne: hexagonal network of carbon with versatile Dirac cones / B. G. Kim, H. J. Choi // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 115435–115439.
64. A simple tight-binding model for typical graphyne structures / Zh. Liu, G. Yu, H. Yao, L. Liu, L. Jiang, Y. Zheng // New J. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 113007.
65. Браже, Р. А. Зонная структура углеродных и кремниевых 2D-супракристаллов / Р. А. Браже, Р. М. Мефтахутдинов, К. Х. Фатхутдинова // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2015. – Т. 33, № 1. – С. 130–139.
66. Kresse, G. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B – 1996. – Vol. 54. – P. 11169–11186.
67. Goodwin, L. J. A new tight binding parametrization for carbon / L. J. Goodwin // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – Vol. 3. – P. 3869–3878.
68. Браже, Р. А. Электронные и оптические свойства углеродных супракристаллов с  $sp^2$ -гибридизацией / Р. А. Браже, Р. М. Мефтахутдинов // Журнал технической физики. – 2016. – Т.86, № 5. – С. 112–117.
69. Pedersen, T. G. Electric, optical and magnetic properties of nanostructures / T. G. Pedersen. – Aalborg university, 2015. – 339 p.
70. Optical properties of graphene antidot lattice / T. G. Pedersen, C. Flindt, J. Pedersen, A.-P. Jauho, N. A. Mortensen, K. Pedersen // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 245–431.
71. Stauber, T. R. Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum / T. R. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78. – P. 085432.

### **Браже, Р. А.**

Акустические и оптические свойства графенов / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов // Инжиниринг и технологии. – 2016. – Vol. 1(1). – DOI 10.21685/2587-7704-2016-1-1-3