

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов

ГРАФЕНЫ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Учебное пособие

Ульяновск
УлГТУ
2016

УДК 501:519.7 (075)

ББК 20я73

Б 87

Рецензенты:

кафедра «Физика» Пензенского государственного университета

(зав. кафедрой – д-р физ.-мат. наук, проф. М. Б. Семенов);

д-р техн. наук, проф. В. А. Сергеев

Утверждено редакционно-издательским советом университета

в качестве учебного пособия

Браже, Р. А.

Б 87 Графены и их физические свойства : учебное пособие / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, Р. М. Мефтахутдинов. – Ульяновск : УлГТУ, 2016. – 139 с.

ISBN 978-5-9795-1572-4

Пособие содержит материал, излагаемый на лекциях по дисциплине «Математическое моделирование наноструктур и их физических свойств» из цикла «Специальные дисциплины отрасли науки и научной специальности» аспирантам, обучающимся по специальности 05.13.18 – «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ». Может быть полезно также аспирантам других специальностей и студентам, обучающимся по техническим направлениям, связанным с исследованием и использованием различных наноматериалов, в том числе графенов.

Подготовлено на кафедре «Физика» Ульяновского государственного технического университета.

Печатается в авторской редакции.

УДК 501:519.7 (075)

ББК 20я73

© Браже Р. А., Кочаев А. И., Мефтахутдинов Р. М., 2016

ISBN 978-5-9795-1572-4

© Оформление. УлГТУ, 2016

Оглавление

Введение.....	4
1. Термодинамическая устойчивость.....	6
2. Упругие свойства.....	9
3. Акустические свойства.....	20
4. Электронные свойства.....	32
5. Оптические свойства.....	39
6. Пьезоэлектрические свойства.....	45
7. Пирозлектрические свойства.....	61
8. Фотоупругие свойства.....	72
9. Акустооптические свойства.....	81
10. Электрооптические свойства.....	91
11. Теплоемкость и теплопроводность.....	97
12. Электропроводность.....	109
Заключение.....	120
Библиографический список.....	121
Предметный указатель.....	137
Глоссарий.....	139

Введение

Графен (англ. *graphene*) – первый из полученных экспериментально 2D кристаллов представляет 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 σ -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 др. [1] простым отшелушиванием от графита при помощи обыкновенного скотча. Затем были предложены и другие способы его получения: термическим разложением карбида кремния, 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 наноаллотропов 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 σ -связей с соседними 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 вандер-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 лишь углеродные 2D кристаллы, будем в дальнейшем по аналогии с классическим графеном называть все их разновидности графенами.

Целью настоящего учебного пособия является систематизация известных знаний о графенах и их физических свойствах. В основу книги заложены результаты, полученные как самими авторами, так и другими исследователями. Соответствующие источники приведены в библиографическом списке.

1. Термодинамическая устойчивость

На рис. 1.1 показаны кристаллическая структура рассматриваемых графенов, ее минимальный фрагмент (супракристаллическая ячейка), элементарная ячейка и принятые нами обозначения. Первый индекс в обозначениях определяет порядок поворотной оси супраячейки, последующие индексы – порядок осей ячеек вложения.

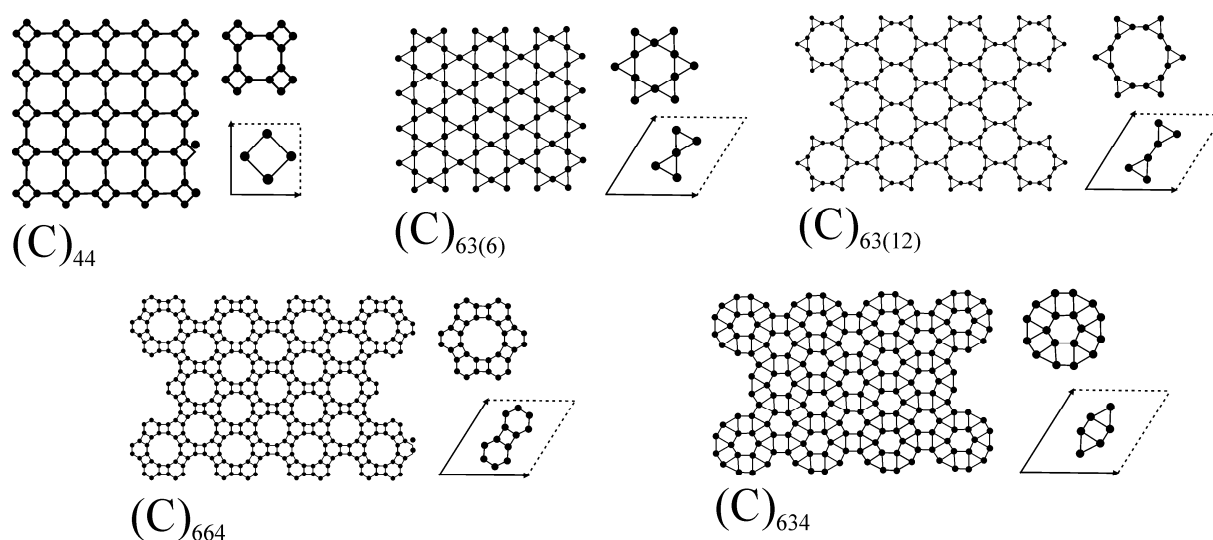


Рис. 1.1. Кристаллическая структура (слева), супраячейка (вверху справа) и элементарная ячейка (внизу справа) графенов:

$(C)_6$ – графен, $(C)_{44}$ – октатетраграфен (октаграфен), $(C)_{63(6)}$ – гексатриграфен, $(C)_{63(12)}$ – додекатриграфен, $(C)_{664}$ – додекагексатетраграфен, $(C)_{634}$ – гексатетратриграфен

Из него видно, что графены принадлежат к тетрагональной и гексагональной сингониям, причем октатетраграфен – к классу $4/m\bar{m}m$, а остальные – к классу $6/m\bar{m}m$. 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 (см. табл. 1.1). Соответствующие расчеты проводились в приближении Хартри – Фока с ис-

пользованием программного пакета 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.

Таблица 1.1

Геометрические и энергетические характеристики графенов

Графен	l , Å	E , эВ	E_b , эВ/атом
(C) ₆	1,42	–15,3	–7,8
(C) ₄₄	1,35	–13,1	–3,0
(C) ₆₃₍₆₎	2,20	–13,2	–3,6
(C) ₆₃₍₁₂₎	1,71	–14,7	–4,6
(C) ₆₆₄	1,56	–11,3	–1,2
(C) ₆₃₄	1,10	–12,3	–2,2

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.

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 классического 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. 1.1, энергия когезии высших графенов существенно меньше, чем у графена $(C)_6$. Это означает, что они термодинамически менее устойчивы по сравнению с ним и метастабильны.

Из табл. 1.1 и рис. 1.1 видно также, что, независимо от типа гибридизации атомных орбиталей (sp^2 или sp^3), графены в виде сеток Кеплера, состоящих из большего количества различных типов правильных многоугольников, менее устойчивы, чем более простые графены.

Тем не менее, даже при энергии когезии порядка 1–2 эВ, как у графенов $(C)_{664}$ и $(C)_{634}$, они должны метастабильно существовать при комнатной температуре, которой соответствует средняя энергия теплового движения 0,026 эВ.

2. Упругие свойства

Ввиду исключительно большой механической жесткости графена (C)₆ [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

$$V_2 = \eta_2 \frac{\hbar^2}{m_0 l^2}, \quad (2.1)$$

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):

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

Определив l и E_b и вычислив $|V_1|$, $|V_2|$ по выражениям (2.1), (2.3), можно было найти константы центрального (α) и нецентрального взаимодействий (β) 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 λ 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 кристаллам нами использовалось значение $\lambda = 0,69$ из [21]. Результаты вычислений сведены в табл. 2.1. Данные для графена цитируются по [19].

Из приведенных в табл. 2.1 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 связа-

ны в плоскости 2D кристалла сильными σ -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 α и β в них меньше, чем в sp^2 -аллотропах углерода.

Таблица 2.1

Параметры и результаты расчета для различных графенов

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

Используя константы α , β и руководствуясь основанной на модели Китинга [22] схемой, предложенной Давыдовым в работе [20], можно определить упругие постоянные представленных в табл. 2.1 различных графенов [37]. При этом необходимо предварительно получить отсутствующие в [19] выражения через α и β для модулей упругости 2D кристалла типа (C)₄₄, принадлежащего к классу симметрии 4/*mmm*. Соответствующая структура представлена на рис. 2.1.

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

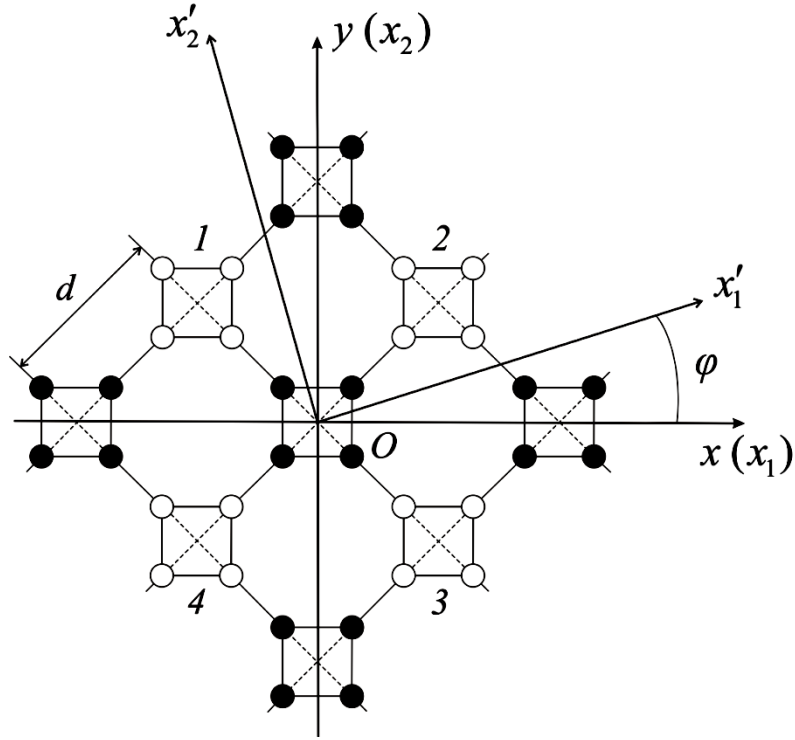


Рис. 2.1. Установка структуры $(C)_{44}$ относительно кристаллофизических осей x, y

$$W_C = \frac{\alpha}{d^2} \sum_{i=1}^4 (\mathbf{R}_{0i}^2 - \mathbf{r}_{0i}^2)^2, \quad (2.6)$$

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

Здесь α и β – константы центрального и нецентрального взаимодействия соответственно, d – длина ребра супрарчейки (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

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

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 α , β , 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]:

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

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]:

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

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

Рассчитанные по формулам (2.9), (2.10) и данным табл. 2.1 значения компонентов тензора модулей упругости для рассматриваемых 2D кристаллов представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

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 угле-

рода 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. 1.1, 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 Δ^c – оператор из коэффициентов упругих жесткостей, а Δc_{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]

$$E_2 = 1/s'_{1111}, \quad (2.14)$$

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_{ln}) – 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 выражениям для упругих податливостей:

класс $4/m\bar{3}m$

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

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 $(C)_6$, обладают упругой изотропией [38]. Для них подстановка s_{11} , s_{12} из (2.16) в формулы (2.14), (2.15) приводят 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 $(C)_{44}$ принадлежат к классу симметрии $4/mmm$ и отличаются упругой анизотропией [38]. Их установка относительно кристаллофизических осей показана на рис. 2.2.

Для характерных кристаллографических направлений $\langle 10 \rangle$ и $\langle 11 \rangle$ подстановка s_{11} , s_{12} , s_{33} из (2.17) в формулы (2.14) и (2.15) в этом случае приводит к следующим выражениям:

$$E_2^{\langle 10 \rangle} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}}, \quad \sigma^{\langle 10 \rangle} = -\frac{c_{12}}{c_{11}}. \quad (2.19)$$

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

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

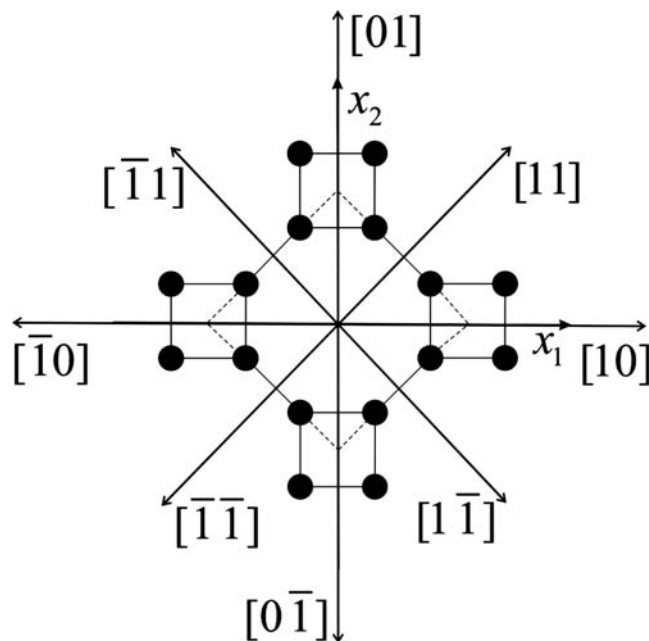


Рис. 2.2. Порядок установки 2D кристалла типа $(C)_{44}$ относительно кристаллографических и кристаллофизических осей. Направления $[10]$, $[\bar{1}0]$, $[01]$, $[0\bar{1}]$ эквивалентны и могут быть обозначены как $\langle 10 \rangle$. Аналогично эквивалентные направления $[11]$, $[\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}]$, $[\bar{1}1]$ могут быть обозначены как $\langle 11 \rangle$

Результаты расчета E_2 и σ для углеродных 2D кристаллов в сравнении с графеном $(C)_6$ представлены в табл. 2.3. Для структуры $(C)_{44}$ левые значения соответствуют направлению $\langle 11 \rangle$, а правые – направлению $\langle 10 \rangle$. Значения упругих жесткостей c_{11} , c_{12} , c_{13} взяты из табл. 2.2. Обратите 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 $E_2 = 327$ Н/м на эту толщину, получаем 0,96 ТПа, что близко к экспериментально найденному результату.

Таблица 2.3

Значения двумерного модуля Юнга и коэффициента Пуассона для графенов

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	(C) ₆₃₍₆₎	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
E_2 , Н/м	327	187; 63,0	6,00	46,4	220	6,45
$ \sigma $	0,17	0,66; 0,88	0,63	0,62	0,63	0,62

Из приведенной табл. 2.3 видно, что высшие графены значительно уступают по своим упругим характеристикам графену (C)₆, в особенности структуры (C)₆₃₍₆₎ и (C)₆₃₄ с sp^3 -гибридизацией атомов углерода. Причины этого обсуждались ранее.

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

3. Акустические свойства

Матрицы модулей упругости для графенов классов симметрии $4/m\bar{m}m$ и $6/m\bar{m}m$, полученные путем редукции соответствующих матриц для трехмерных кристаллов [41], имеют вид

$$\begin{array}{cc} \text{класс } 4/m\bar{m}m & \text{класс } 6/m\bar{m}m \\ \left(\begin{array}{ccc} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{array} \right)_{(3)} & \left(\begin{array}{ccc} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{array} \right)_{(2)} \end{array} . \quad (3.1)$$

В скобках внизу указано количество независимых модулей упругости для каждого класса симметрии. Приняты следующие правила перехода от тензорных обозначений к матричным: $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, 12 , $21 \rightarrow 3$. 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'_1, x'_2, x'_3) относительно неподвижной (x_1, x_2, x_3) принимает вид (рис. 3.1)

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

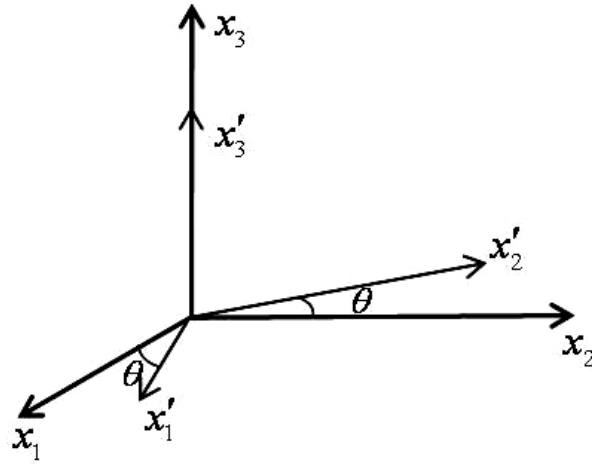


Рис. 3.1. Расположение координатных осей для двумерных кристаллов

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 $4/m\bar{m}m$ 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 $6/m\bar{m}m$ продольные нормали допускают любые решения, т. е. кристаллы этого класса акустически изотропны [46, 47].

Значения компонентов тензора эффективных модулей упругости $\bar{c}'_{\alpha 1 \alpha 1}$ 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 $6/mmm$

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

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

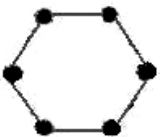
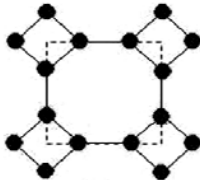
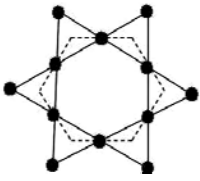
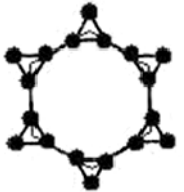

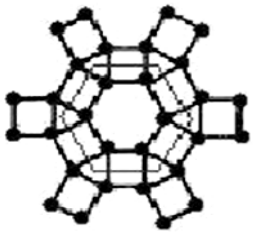
Для отыскания скоростей распространяющихся вдоль определяемых вышеуказанными условиями продольных нормалей чистых мод упругих волн следует воспользоваться формулами

$$v_L = \sqrt{c'_{1111}s_2}, \quad v_T = \sqrt{c'_{2121}s_2}, \quad (3.9)$$

где $s_2 = \rho_2^{-1}$ – удельная поверхность кристалла. Их значения для углеродных 2D кристаллов в сравнении с графеном (C)₆ представлены в табл. 3.1. В соответствующих формулах N_A – число Авогадро, $\mu = 0,012$ кг/моль – молярная масса (углерода), l – длина связи [46].

Таблица 3.1

Удельные поверхности графенов

Структура		Удельная поверхность	
вид ячейки	обозначение	формула	s , $10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$
	$(\text{C})_6$	$s = \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{N_A}{\mu} l^2$	2,63
	$(\text{C})_{44}$	$s = \frac{1}{2} (1 + \sqrt{2})^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	2,99
	$(\text{C})_{63(6)}$	$s = \frac{4\sqrt{3}}{2} \frac{N_A}{\mu} l^2$	4,01
	$(\text{C})_{63(12)}$	$s = \frac{\sqrt{3}}{6} (2 + \sqrt{3})^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	5,79
	$(\text{C})_{664}$	$s = \frac{\sqrt{3}}{12} (3 + \sqrt{3})^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	3,94
	$(\text{C})_{634}$	$s = \frac{\sqrt{3}}{6} (1 + \sqrt{3})^2 \frac{N_A}{\mu} l^2$	5,09

В табл. 3.2 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. 2.2. Края диапазона значений скорости соответствуют чисто продольным и чисто поперечным волнам, распространяющихся под углами $\varphi_1 = 0$ и $\varphi_2 = 45^\circ$ к оси x_1 .

Таблица 3.2

Характеристики упругих волн в графенах

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	(C) ₆₃₍₆₎	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
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. 3.2, следует, что скорости распространения упругих волн в графене (C)₆ почти вдвое превышают их значения для объемных волн в алмазе [48]. Близки к ним значения скоростей упругих волн и в графенах (C)₄₄, (C)₆₆₄. Правда, за счет малой величины c_{33} по сравнению с c_{11} и c_{12} скорость чисто поперечной волны в структуре (C)₄₄ существенно меньше, чем в графене (C)₆ и в структуре (C)₆₆₄. Несколько меньшими значениями характеризуются скорости распространения упругих волн в структуре (C)₆₃₍₁₂₎. 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. 3.2 показаны линии фазовых скоростей упругих волн в октаграфене (C)₄₄ и в графене (C)₆, построенные с использованием нашей компьютерной программы. Из него видно, что в структуре (C)₄₄, принадлежащей к классу симметрии $4/m\bar{3}m$, существуют четы-

ре направления (через каждые 45°), в которых могут распространяться чистые моды упругих волн. Графен (C)₆, как и остальные графены, принадлежащие к классу симметрии $6/mmm$, является акустически изотропной двумерной средой.

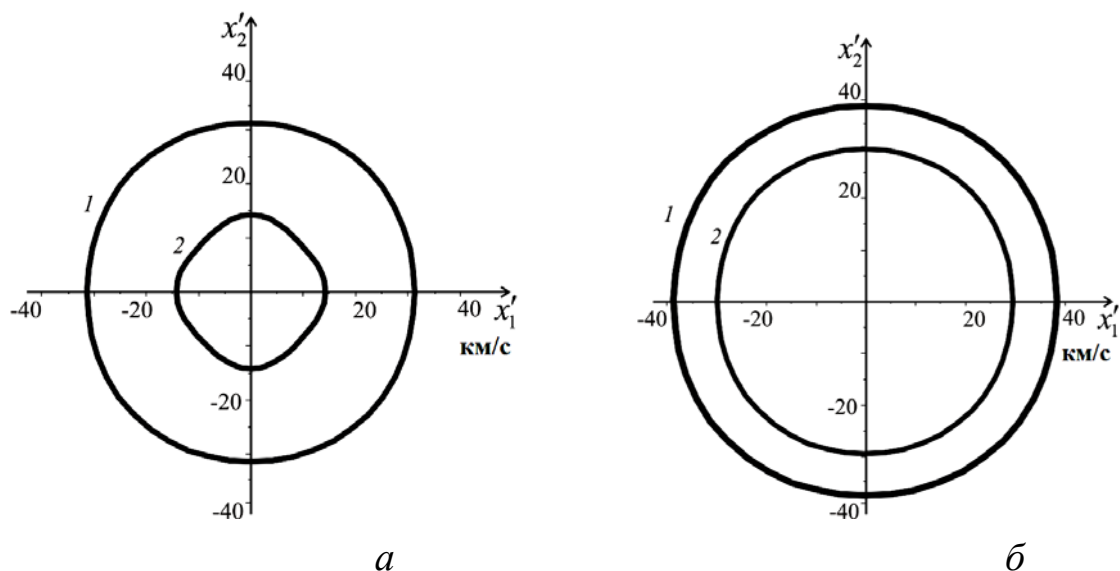


Рис. 3.2. Линии фазовых скоростей продольных (1) и поперечных (2) упругих волн в графенах (C)₄₄ (а) и (C)₆ (б)

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)₆ 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, Δ – 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 ρ_2 на ускорение \ddot{u} , получаем искомого волновое уравнение:

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

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

$$u = A \exp[i(\omega t - \mathbf{k} \mathbf{r})], \quad (3.12)$$

где волновой вектор $\mathbf{k} = i\mathbf{k}_{x_1} + j\mathbf{k}_{x_2}$, т. е. $k = \sqrt{i k_{x_1}^2 + j k_{x_2}^2}$. 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 κ 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. 3.3), 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

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

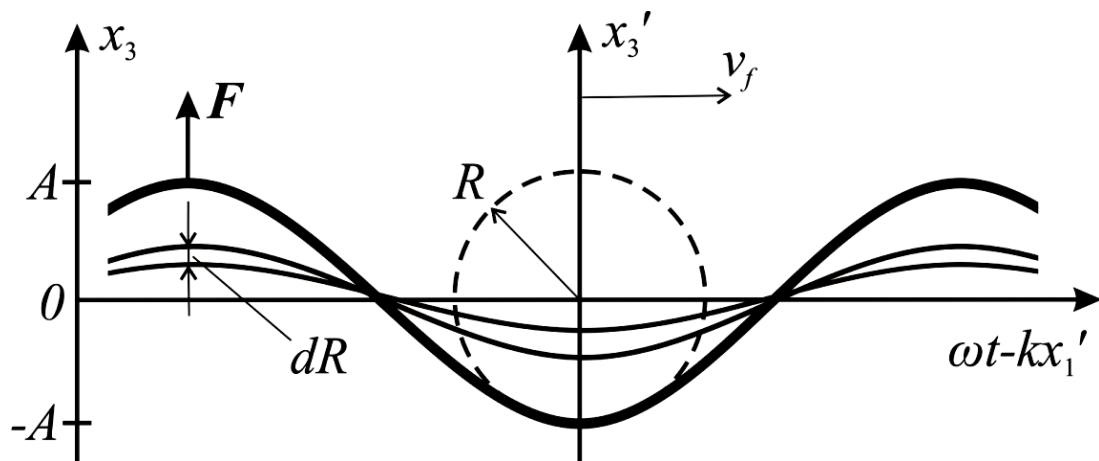


Рис. 3.3. Деформация оболочки одноатомной толщины в изгибной волне

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

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

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

где $s = 1/\rho_2$ – удельная поверхность оболочки, f – частота волны.

Значения $v_f / \sqrt{2\pi f A}$ приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Характеристики изгибных волн в графенах

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

Примечание: для структуры (C)₄₄ левые значения соответствуют направлению <11>, а правые – направлению <10>.

Как следует из табл. 3.3, 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)₆₃₍₆₎ и (C)₆₃₄, эти скорости более чем в два раза меньше, чем в sp^2 -наноаллотропах. На рис. 3.4 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.

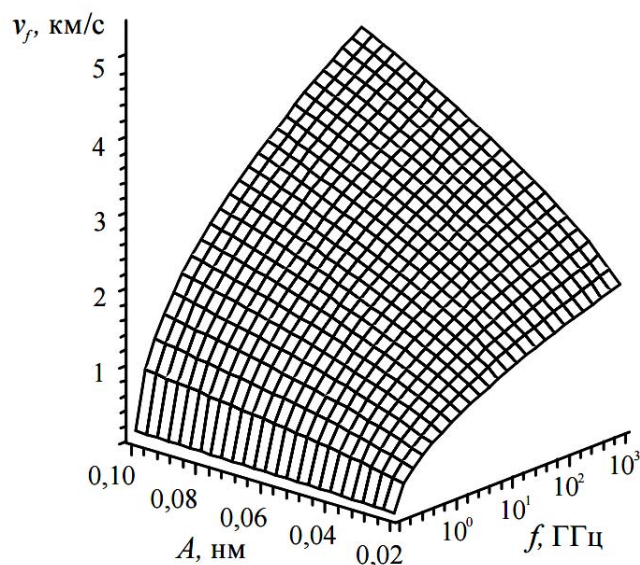


Рис. 3.4. Зависимость фазовой скорости изгибной волны в графене $(C)_6$ от ее частоты и амплитуды

Графены с гексагональными супрарчейками $(C)_{63(6)}$, $(C)_{63(12)}$, $(C)_{664}$ и $(C)_{634}$ 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 $(C)_{44}$, имеющего квадратную супрарчейку, то его упругие свойства, выражаемые через двумерный модуль Юнга, зависят от направления. Рассчитанные выше значения модуля Юнга свидетельствуют о том, что в направлении $\langle 10 \rangle$ будут распространяться изгибные волны, величина фазовой скорости которых превышает соответствующую величину в направлении $\langle 11 \rangle$.

На рис. 3.5 показана линия фазовых скоростей изгибных волн, распространяющихся в супракристалле $(C)_{44}$. Экстремальные значе-

ния фазовых скоростей, как и ранее, соответствуют направлениям чистых мод упругих волн. Из рис. 3.5 видно, что такими направлениями являются направления, отсчитываемые от оси x через каждые 45° . Не случайно, что похожая картина наблюдалась для чисто продольных и чисто поперечных упругих волн, что связано, очевидно, с квадратной структурой супралачейки $(C)_{44}$.

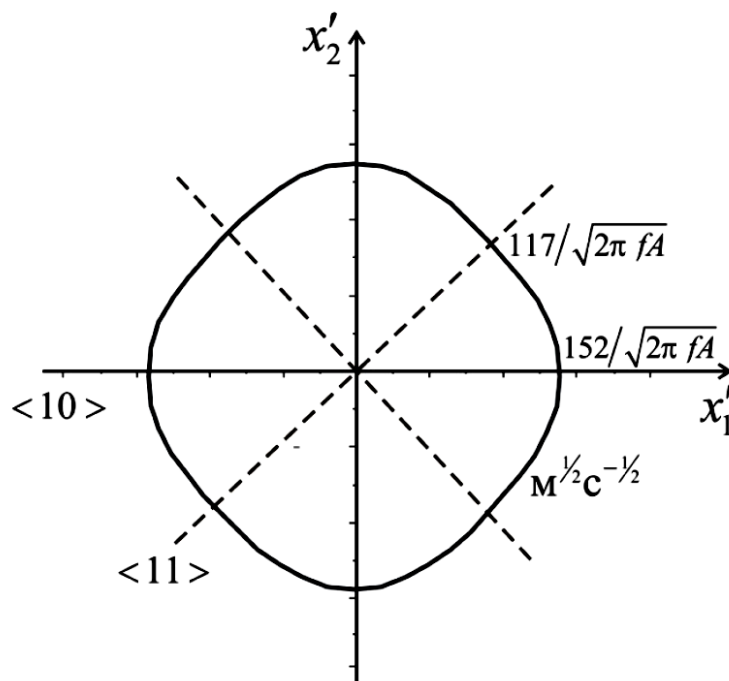


Рис. 3.5. Линия фазовых скоростей изгибных волн в графене $(C)_6$

4. Электронные свойства

Зонная структура и электронные свойства графеноподобной двумерной углеродной решетки с шестиугольными ячейками привлекали внимание исследователей задолго до получения графена Новоселовым и др. 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_0 между соседними π орбиталями, равным примерно 0,9 эВ. Позднее Ломер [52], Шарлье и др. [53] оценили величину γ_0 как равную 3 и 3,2 эВ соответственно. Как было показано Саито и др. [54, 55], симметрия π и π^* связей нарушается, если учитывается перекрытие $2p_z$ 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 $(C)_{44}$, $(C)_{63(12)}$, $(C)_{664}$ (см. рис. 1.1) с sp^2 -гибридизацией.

Базисные векторы обратной решетки $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ связаны с векторами трансляции $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 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. 4.1.

Таблица 4.1

Базисные векторы прямой и обратной решеток

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

Векторы обратной решетки позволяют построить соответствующую первую зону Бриллюэна (рис. 4.1). 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. 4.1, *а*. Пунктиром показана альтернативная зона. Как и в случае классического 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 угле.

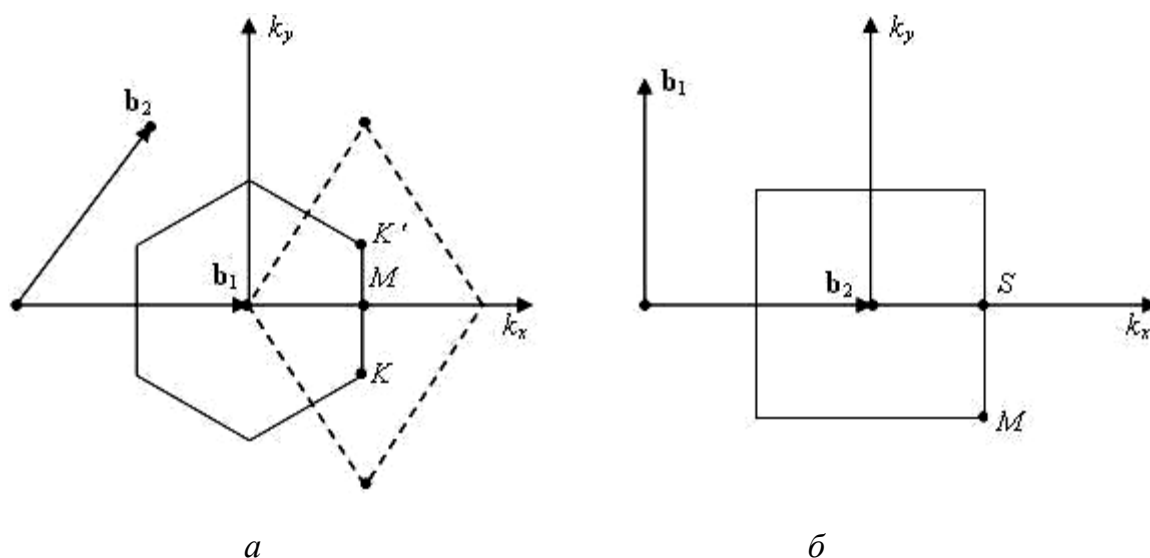


Рис. 4.1. Первая зона Бриллюэна: *а* – для структур $(C)_{63(12)}$ и $(C)_{664}$,
б – для структуры $(C)_{44}$

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),

разработанное 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.

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

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

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

Интегралы перескока $V_{pp\pi}$ обычно определяются либо путем подгонки к экспериментальным данным, либо к результатам, полу-

ченными 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. 4.2) были взяты из работы [67].

Таблица 4.2

Интегралы перескока

	(C) ₄₄		(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄
$V_{pp\pi}^0$, 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

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

На рис. 4.2 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, по-

лученные для них же, но методом TB–DF [6]. В табл. 4.3 приведено сравнение результатов.

Полученные результаты показывают, что $(C)_{44}$ и $(C)_{63(12)}$ обладают нулевой запрещенной зонной и принадлежат к полуметаллам, а $(C)_{664}$ 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 4.3

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

Структура	$(C)_{44}$			$(C)_{63(12)}$			$(C)_{664}$		
	наст. работа		TB–DF [6]	наст. работа		TB–DF [6]	наст. работа		TB–DF [6]
	TB	DFT		TB	DFT		TB	DFT	
Ширина за- прещенной зоны, эВ	0	0	0	0	0	0	0,33	0,34	1,14

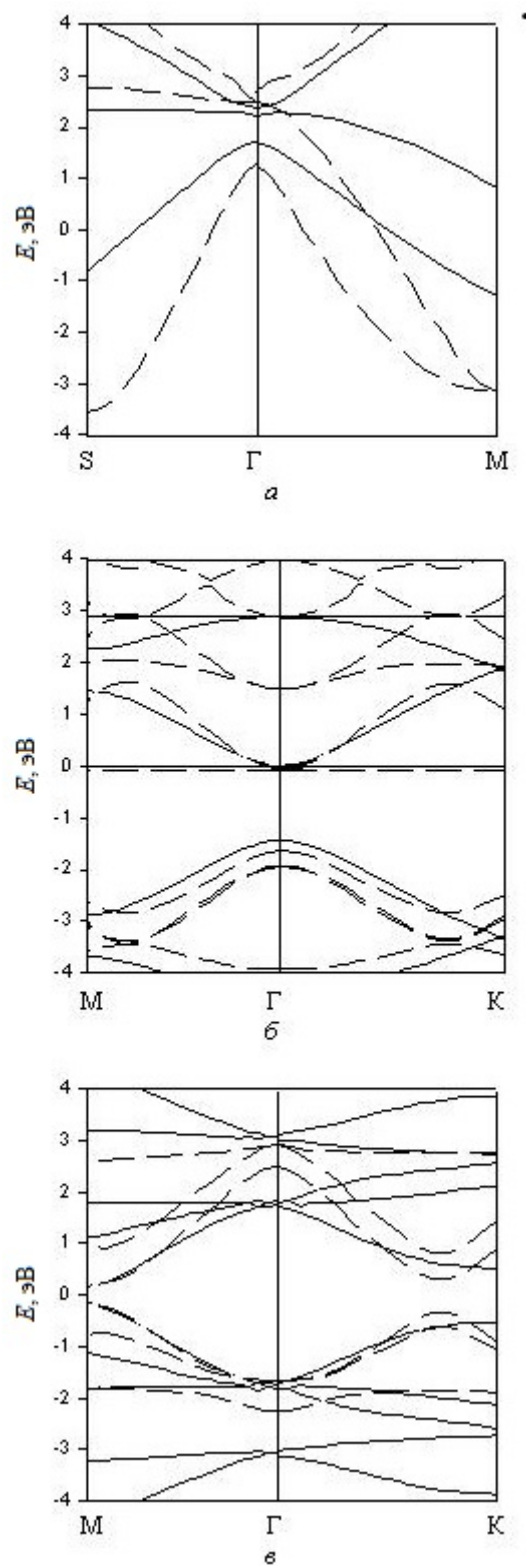


Рис. 4.2. Зонная структура: *a* – для $(C)_{44}$; *б* – для $(C)_{63(12)}$; *в* – для $(C)_{664}$. Пунктирной линией показаны результаты расчета DFT-методами, сплошной – методом сильной связи

5. Оптические свойства

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 через 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 \mathbf{c} и \mathbf{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 Γ – коэффициент затухания, а ω_p – плазменная частота, находящаяся из выражения [69]

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar^2 \epsilon_0} \sum_n \iiint \left(\frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial k_x} \right)^2 \delta(E_n(\mathbf{k}) - E) d^2 k f'(E) dE. \quad (5.2)$$

Интегралы в (5.1) и (5.2) были рассчитаны численно методом треугольника [70]. При этом интегралы по волновому числу заменялись суммированием по двумерным сеткам 12×12 (для (C)₄₄) и 18×18 (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. 5.1.

Эти 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 $\sigma_{\text{enter}}/\sigma_0 = 4$.

Анализ зависимостей межзонной проводимости от частоты падающего излучения (рис. 5.1) 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. 4.2, а).

(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 проводимостью в точ-

ке Г (рис. 4.2, б), подобно смыканию этих зон у графена в точке К. Максимум проводимости наблюдается при 1,44 эВ, что соответствует межзонным переходам в точке М. Небольшой перегиб при 1,80 эВ соответствует переходам в точке К.

(С)₆₆₄. Генерация фотоэлектронов начинается с энергии, равной 0,33 эВ, соответствующей переходам в точке М (рис. 4.2, в). Максимум проводимости наблюдается при 0,68 эВ. Перегиб при энергии, равной 1.16 эВ, соответствует переходам в точке К.

Большая по сравнению с графеном (С)₆ внутризонная проводимость (С)₄₄ и (С)₆₃₍₁₂₎ (рис. 5.1, 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 (С)₄₄ пересекаются, что обуславливает большую концентрацию свободных носителей заряда и большую плазменную частоту.

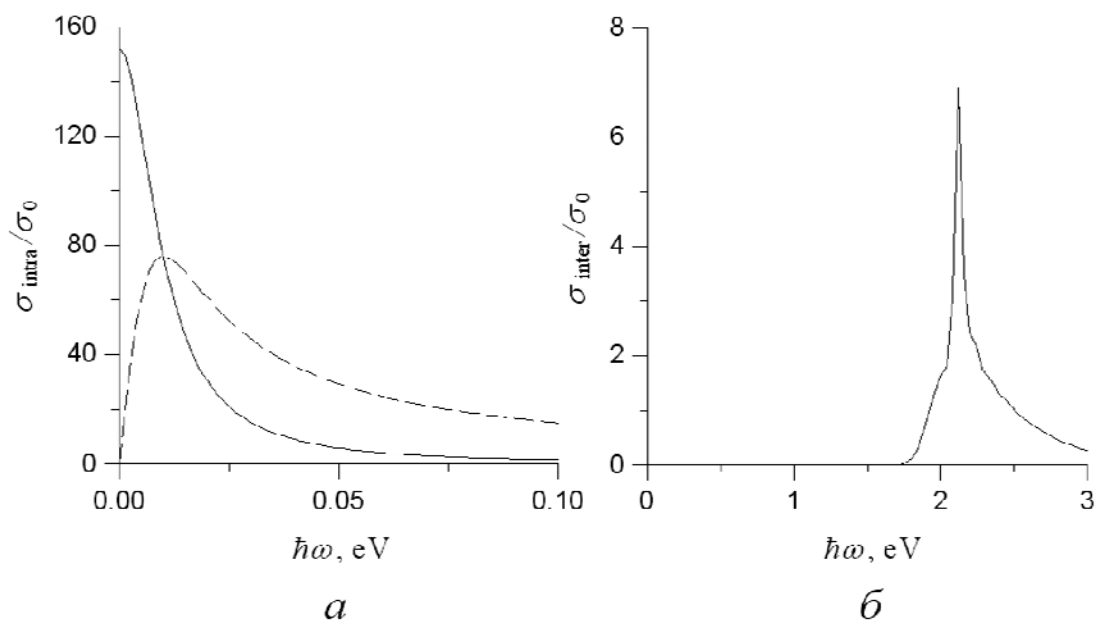


Рис. 5.1. Оптическая проводимость графенов: а, б для (С)₄₄.

Пунктирной линией показана действительная часть внутризонной проводимости, $\sigma_0 = e^2/4\hbar$. При расчетах были использованы следующие значения параметров: $E_f = 0$ эВ, $kT = 25$ мэВ, $\hbar\Gamma = 10$ мэВ

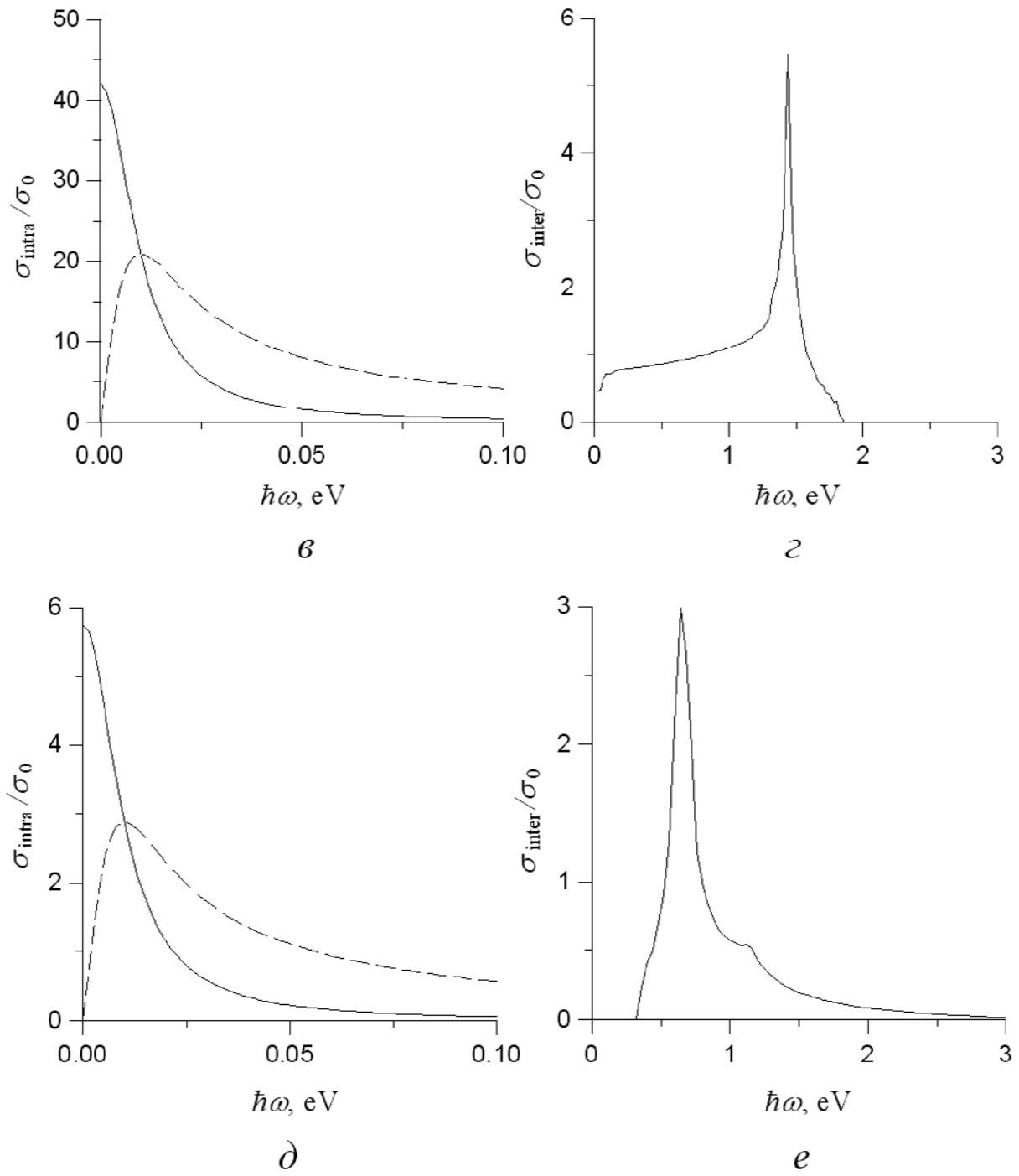


Рис. 5.1. (Продолжение). Оптическая проводимость графенов : *б*, *з* – $(C)_{63(12)}$; *д*, *е* – $(C)_{664}$. Пунктирной линией показана действительная часть внутризонной проводимости, $\sigma_0 = e^2/4\hbar$. При расчетах были использованы следующие значения параметров: $E_f = 0$ эВ, $kT = 25$ мэВ, $\hbar\Gamma = 10$ мэВ

По формуле [69]

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

для исследуемых графенов были оценены комплексные показатели преломления $\tilde{n} = n_i + n_r i$ 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. 5.2 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.

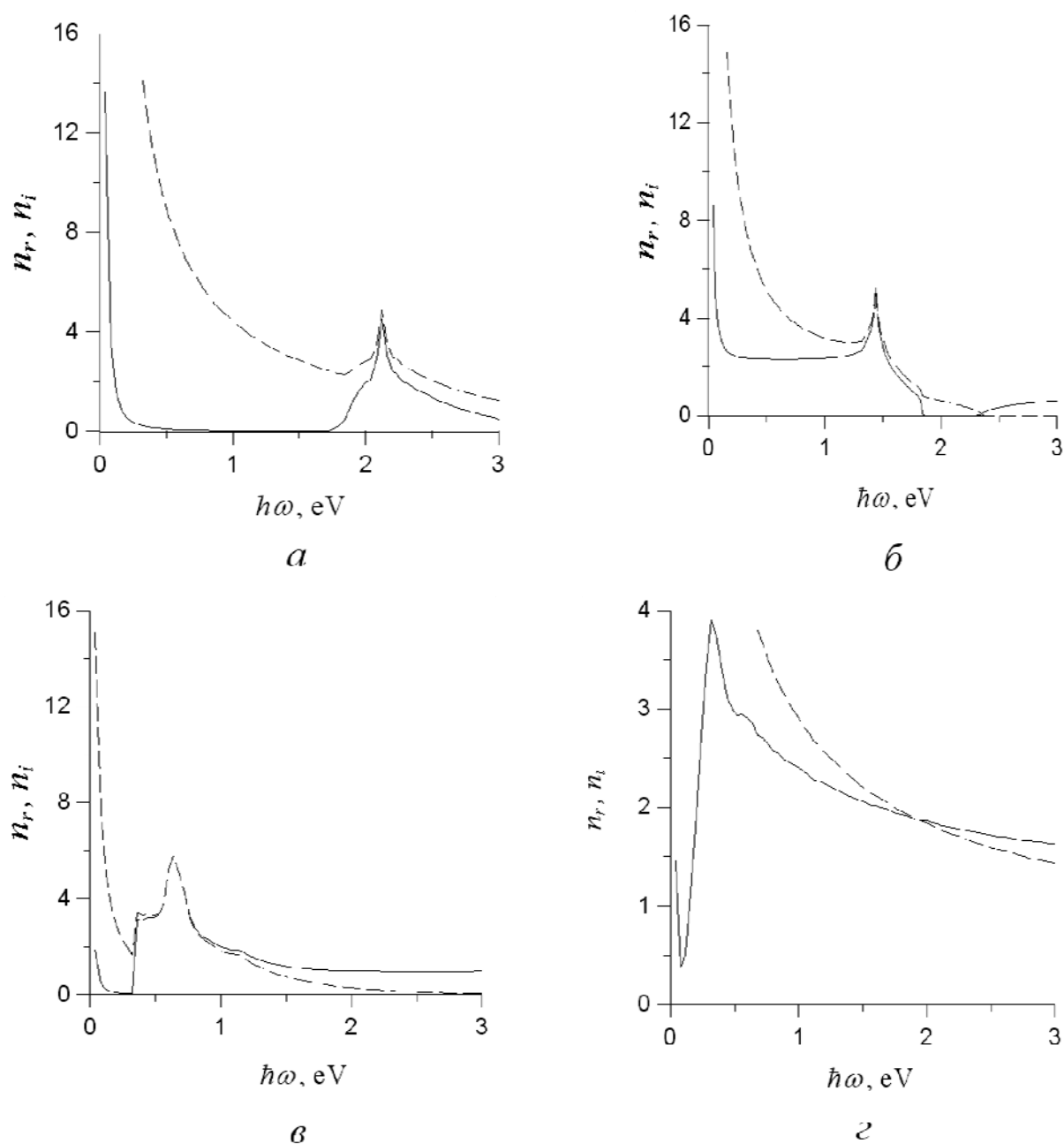


Рис. 5.2. Показатель преломления: *a* для (C)₄₄, *б* – (C)₆₃₍₁₂₎, *в* – (C)₆₆₄, *г* – графен. Сплошной линией показана действительная часть n_r , пунктирной линией показана мнимая часть n_i

6. Пьезоэлектрические свойства

Как было показано в гл. 2, в зависимости от симметрии графенов, скорости распространения продольных упругих волн в них принимают значения в интервале $(6,30\text{--}37,7) \cdot 10^3$ м/с, а поперечных – $(5,00\text{--}29,8) \cdot 10^3$ м/с. Это означает, что для упругих волн длиной на порядок большей, чем длина межатомной связи $(1,42\text{--}2,17)\text{\AA}$ [5,16], их частота может достигать нескольких десятков терагерц. Однако для успешного использования таких упругих волн в устройствах наноакустоэлектроники необходимо научиться их возбуждать и принимать. Для этого могут быть предложены хорошо зарекомендовавшие себя в гиперзвуковой технике пьезоэлектрические преобразователи [72–76]. При этом для наилучшего акустического согласования со звукопроводом, что очень важно на таких высоких частотах, в качестве материалов для пьезопреобразователей было бы весьма заманчиво использовать сами графеноподобные структуры.

Проблема, однако, состоит в том, что в чистом виде графены не обладают пьезоэффектом, так как являются центросимметричными кристаллами. Вследствие этого в них отсутствуют полярные оси симметрии, вдоль которых могла бы происходить электрическая поляризация при взаимном смещении кристаллических подрешеток в результате механических деформаций. Недавно появилась работа [77], в которой предлагается обойти эту проблему путем создания в графене отверстий треугольной формы, нарушающей его центросимметричность. На основе квантовомеханических расчетов для перфорированного таким образом графена, авторы цитируемой работы получили значение пьезоэлектрического коэффициента равным $0,124$ Кл/м².

В связи с этим возникает ряд вопросов. Во-первых, приведенная величина связывает дипольный момент единицы объема материала и относительную деформацию, в то время как толщина графенового

листа является понятием неопределенным. Во-вторых, результат получен для единичного отверстия в графеновой наноленте. Стало быть, по мере удаления от отверстия пьезоэлектрические свойства будут ослабевать. Наконец, распределение деформации вокруг треугольного отверстия является довольно сложным, что приводит к необходимости учитывать зависимость вектора поляризации от градиента деформации – так называемый изгибноупругий пьезоэффект.

Наша принципиальная позиция состоит в том, что такие физические характеристики графеноподобных двумерных кристаллов, как упругие жесткости, модуль Юнга, модуль изгиба, коэффициенты теплопроводности, электропроводности и другие, должны определяться иначе, чем для трехмерных кристаллов [23, 34, 78, 79]. В частности, уравнение пьезоэффекта в поле однородных механических деформаций должно записываться в виде

$$P_i = d_{ijk} t_{jk}, \quad (6.1)$$

где P_i – вектор электрической поляризации, определяемый как дипольный момент, приходящийся на единицу площади двумерного кристалла, измеряемый в кулонах на метр; t_{jk} – тензор механических напряжений, определяемый как сила на единицу длины в направлении, перпендикулярном силе и измеряемый в ньютонах на метр; d_{ijk} – тензор пьезомодулей, измеряемый, как и для трехмерных кристаллов, в кулонах на ньютон. По ходу дела заметим, что тензор пьезоэлектрических коэффициентов, связывающий вектор поляризации и тензор деформации r_{jk} :

$$P_i = e_{ijk} r_{jk}, \quad (6.2)$$

для двумерных и трехмерных кристаллов при таком подходе измеряется в разных единицах (Кл/м в двумерных и Кл/м² в трехмерных).

Используя связь тензоров напряжений и деформаций, а также выражая последний через производные от смещений u_i по координатам x_m , выражение (6.1) можно переписать в виде

$$P_i = \frac{1}{2} d_{ijk} c_{jklm} \left(\frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l} \right), \quad (6.3)$$

где c_{jklm} – тензор упругих жесткостей, измеряемый в ньютонах на метр [23]. В 2D кристаллах все индексы принимают значения 1, 2.

Из (6.1)–(6.3) видно, что при одном и том же механическом взаимодействии пьезоэффект будет тем заметнее, чем меньше площадь элементарной ячейки смещаемой подрешетки 2D кристалла. Исходя из этих соображений, мы предлагаем создавать «атомные дырки» минимального размера, располагая их периодически таким образом, чтобы нарушить общую centrosymmetrichnostь кристалла. Элементарные ячейки исследуемых перфорированных графеноподобных структур показаны на рис. 6.1.

Предложенная система «атомных дырок» понижает симметрию графенов $(C)_6$, $(C)_{63(6)}$, $(C)_{63(12)}$, $(C)_{664}$, $(C)_{634}$ с класса $6/mmm$ гексагональной сингонии до класса $3m$ тригональной сингонии, а супракристалла $(C)_{44}$ с класса $4/mmm$ тетрагональной сингонии до класса m моноклинной сингонии¹. При этом получается частный случай моноклинной сингонии, когда обе стороны элементарной ячейки имеют одинаковую длину.

¹ Отметим, что в наших работах [5,16,23] исходные 2D-супракристаллы отнесены к классам $6/m$ и $4/m$, так как плоскость двумерного кристалла заведомо является плоскостью симметрии. При описании упругих свойств это ничего не изменяет. При создании полярных осей симметрии, перпендикулярных плоскости кристалла, появляющееся различие существенно. Однако в данной работе такие оси не рассматриваются.

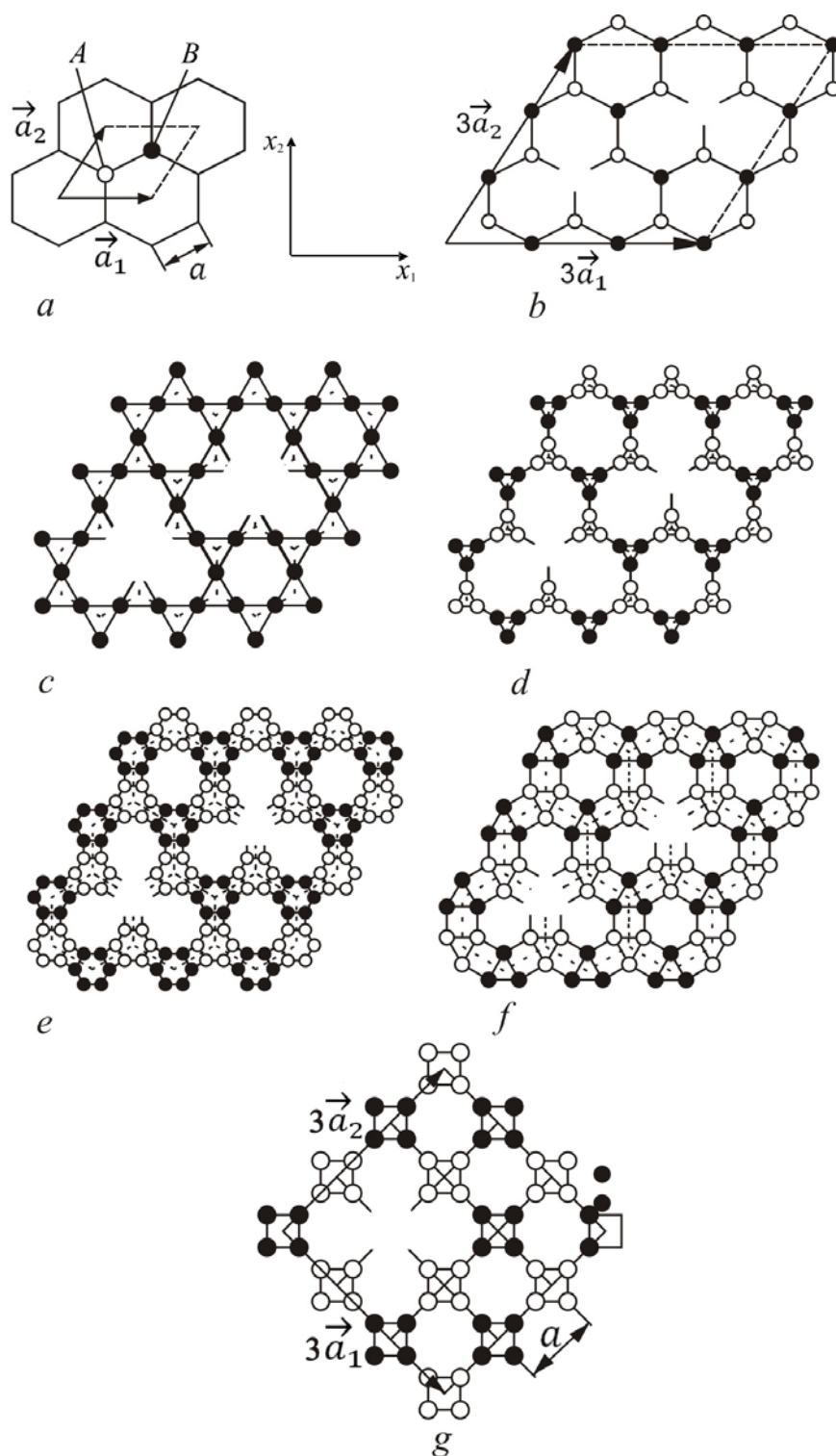


Рис. 6.1. Элементарные ячейки графена (C_6) (*a*), перфорированного графена (C_6) (*b*) и графенов ($C_{63(6)}$) (*c*), ($C_{63(12)}$) (*d*), (C_{664}) (*e*), (C_{634}) (*f*), (C_{44}) (*g*). Атомы, образующие подрешетки типов *A* и *B*, показаны соответственно светлыми и темными кружочками.

Матрицы упругих жесткостей (c_{ij}) и пьезомодулей (d_{ij}) рассматриваемых графенов получаются путем редукции соответствующих матриц для трехмерных кристаллов [35, 66] и имеют вид

класс $3m$	класс m ($a_1 = a_2$)
$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix}_{(2)}$	$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}_{(3)}$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 \end{pmatrix}_{(1)}$	$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 \\ 0 & 0 & d_{23} \end{pmatrix}_{(2)}.$

Здесь, как и в разделах 2 и 3, использованы матричные представления тензоров c_{ijkl} и d_{ijk} путем свертки по парам симметричных индексов в следующем виде: $11 \rightarrow 1$; $22 \rightarrow 2$; $12, 21 \rightarrow 3$. Внизу справа в круглых скобках указано число независимых компонентов соответствующего тензора.

Из приведенных матриц пьезомодулей видно, что в перфорированных графенах класса $3m$ приложение электрического поля вдоль направления x_1 вызывает сдвиговые деформации в плоскости (x_1, x_2) . Электрическое поле, приложенное вдоль направления x_2 , вызывает деформации растяжения вдоль x_1 и сжатия вдоль x_2 , а при смене полярности поля – наоборот. В перфорированном графене класса m электрическое поле, приложенное вдоль оси x_1 , вызывает продольные и поперечные деформации расширения/сжатия, а поле, приложенное в направлении x_2 – деформации сдвига в плоскости (x_1, x_2) .

С учетом вида матриц (d_{ij}) и того, что для указанных классов симметрии $\partial u_1 / \partial x_1 = -\partial u_2 / \partial x_2$, $\partial u_1 / \partial x_2 = \partial u_2 / \partial x_1$, уравнение пьезоэффекта (5.3) распадается на следующие уравнения:

$$P_2 = d_{22}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad (6.4)$$

для класса $3m$ и

$$P_1 = d_{11}(c_{11} - c_{12}) \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad (6.5)$$

$$P_2 = d_{23}c_{33} \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \quad (6.6)$$

для класса m .

Значения независимых компонентов вектора поляризации в выражениях (6.4)–(6.6) могут быть найдены соответственно как

$$P_2 = \frac{Zea}{S} \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad (6.7)$$

$$P_1 = \frac{Zea\sqrt{2}}{S} \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad (6.8)$$

$$P_2 = \frac{Zea\sqrt{2}}{S} \frac{\partial u_1}{\partial x_2}, \quad (6.9)$$

где Z – число «оборванных» электронных связей в элементарной ячейке, e – величина элементарного заряда, a – длина ребра супрaячейки, S – площадь элементарной ячейки. Выражения для этих пара-

метров приведены в табл. 6.1. Используя эти параметры и приравнивая правые части выражений (6.4)–(6.6) и (6.7)–(6.9), получаем для независимых компонентов матриц пьезомодулей следующие формулы:

$$d_{22} = F \frac{e}{l(c_{11} - c_{12})}, \quad (6.10)$$

для класса $3m$ и

$$d_{11} = F \frac{e}{l(c_{11} - c_{12})}, \quad (6.11)$$

$$d_{23} = F \frac{e}{lc_{33}} \quad (6.12)$$

для класса m . Здесь F – форм-фактор, определяемый параметрами структуры и приведенный в табл. 6.1. Вычисленные по формулам (6.10)–(6.12) значения пьезомодулей перфорированных графенов представлены в табл. 6.2. Значения длины связи l и упругих жесткостей c_{11} , c_{12} , c_{33} взяты из работ [16] и [23] соответственно.

Обсудим полученные результаты.

Использование в расчетах по формулам (6.10)–(6.12) упругих жесткостей, найденных для неперфорированных графенов [23], строго говоря, неверно. Однако, поскольку при перфорации из девяти атомов (атомных комплексов), приходящихся на элементарную ячейку, удаляется только один, то упругие свойства структуры в целом не должны сильно измениться. Тем не менее, по этой причине в расчетных значениях пьезомодулей мы ограничились двумя значащими цифрами. Конечно, в дальнейшем необходимо будет найти упругие характеристики для перфорированных структур, используя строгие численные методы расчета. Но уже на этом этапе можно сделать некоторые сравнительные оценки величины пьезоэффекта в рассматри-

ваемых графенах с нарушающей их центросимметричность периодической перфорацией.

Таблица 6.1

Параметры, определяющие значения компонентов вектора поляризации

Параметры	Z	a	S	F
$(C)_6$	6	l	$\frac{27\sqrt{3}}{2}l^2$	$\frac{4\sqrt{3}}{27}$
$(C)_{63(6)}$	12	$\frac{2\sqrt{3}}{3}l$	$18\sqrt{3}l^2$	$\frac{4}{9}$
$(C)_{63(12)}$	6	$\frac{(2+\sqrt{3})\sqrt{3}}{3}l$	$\frac{9\sqrt{3}(2+\sqrt{3})^2}{2}l^2$	$\frac{4}{9(2+\sqrt{3})}$
$(C)_{664}$	12	$\frac{(3+\sqrt{3})\sqrt{3}}{3}l$	$\frac{9\sqrt{3}(3+\sqrt{3})^2}{2}l^2$	$\frac{8}{9(3+\sqrt{3})}$
$(C)_{634}$	12	$\frac{(1+\sqrt{3})\sqrt{3}}{3}l$	$\frac{9\sqrt{3}(1+\sqrt{3})^2}{2}l^2$	$\frac{8}{9(1+\sqrt{3})}$
$(C)_{44}$	4	$(1+\sqrt{2})l$	$9(1+\sqrt{2})^2l^2$	$\frac{4\sqrt{2}}{9(1+\sqrt{2})}$

Как видно из табл. 6.2, значения пьезомодуля d_{22} в перфорированных графенах $(C)_6$, $(C)_{63(12)}$ и $(C)_{664}$ с sp^2 -гибридизацией на порядок меньше, чем в одном из лучших пьезоэлектриков – ниобате лития ($LiNbO_3$), принадлежащем к тому же классу симметрии $3m$: $d_{22} = 2,07 \cdot 10^{-11}$ Кл/Н [48]. В то же время в графенах $(C)_{63(6)}$ и $(C)_{634}$ с sp^3 -гибридизацией этот пьезомодуль может превышать в несколько раз его значение для ниобата лития. Последнее обстоятельство объясняется меньшими значениями упругих жесткостей sp^3 -

наноаллотропов по сравнению с sp^2 -наноаллотропами. Дело в том, что в sp^3 -наноаллотропах все четыре валентных электрона атома углерода связаны σ -связями в отличие от sp^2 -аллотропов, где таких связей только три. При соизмеримых значениях энергии металлизации ковалентная энергия в sp^3 -аллотропах выше (меньше по модулю). Это приводит к тому, что силовые константы, описывающие межатомное взаимодействие в sp^3 -аллотропах углерода, и их упругие жесткости меньше, чем в sp^2 -аллотропах [23]. В сочетании с более высоким форм-фактором (см. табл. 6.2) согласно формулам (6.10)–(6.12) это приводит к более высоким значениям пьезомодулей.

Таблица 6.2

Расчетные значения независимых компонентов матриц пьезомодулей перфорированных графенов

Параметры	(C) ₆	(C) ₆₃₍₆₎	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄	(C) ₄₄
l , Å	1,42	1,86	1,71	1,56	2,17	1,43
c_{11} , Н/м	533	9,84	75,7	361	10,5	328
c_{12} , Н/м	331	6,15	47,1	226	6,52	218
c_{33} , Н/м						68
F	0,256	0,444	0,119	0,188	0,326	0,260
d_{22} , 10^{-11} Н/м	0,14	10	0,39	0,14	6,0	
d_{11} , 10^{-11} Н/м						0,26
d_{23} , 10^{-11} Н/м						0,43

Следует отметить, что графены с sp^2 -гибридизацией являются полуметаллами, поэтому для наблюдения в них пьезоэффекта нужно создать предварительно запрещенную зону. Ее можно создать, вырезая из 2D листа наноленты определенной ширины и насыщая их гра-

ницы водородом [80]. «Атомные дырки» нужного профиля рекомендуется создавать при помощи пучка электронов высокой энергии [77].

Результаты работы могут быть использованы при проектировании и разработке пьезоэлектрических преобразователей для возбуждения и приема упругих волн в 2D кристаллах, а также наноразмерных датчиков давления [81], генераторов электрического напряжения [82] и других устройств нанoeлектроники.

Другим способом создания пьезоэффекта в графене является управляемая химическая сорбция на его поверхности атомов электроположительных (водород, щелочные металлы) и электроотрицательных (галогены) элементов [83]. В работе [83] приведены результаты DFT-вычислений пьезоэлектрических коэффициентов графена (C)₆, допированного различным образом атомами H, Li, K, F и их комбинациями.

Наибольший интерес в качестве 2D объектов для исследования пьезоэлектрических свойств представляют собой гидрид графена – графан и фторид графена – фторографен, а также их гибрид – фторографан. Первые два материала уже успешно синтезированы, а их структуры и физические свойства в значительной мере известны [84–86]. Структурные и энергетические характеристики фторографана исследованы в недавней публикации [87] методом молекулярной динамики.

Поскольку при соизмеримых размерах элементарной ячейки графена (C)₆ или одинаковых с ним по типу других графенов входящий на нее дипольный момент должен быть выше при одновременном допировании атомами H и F, чем при допировании ими по отдельности (ввиду большей длины образующихся диполей), то в данной работе мы ограничиваемся исследованием пьезоэффекта именно во фторографане. Элементарные ячейки исследуемых структур изображены на рис. 6.2.

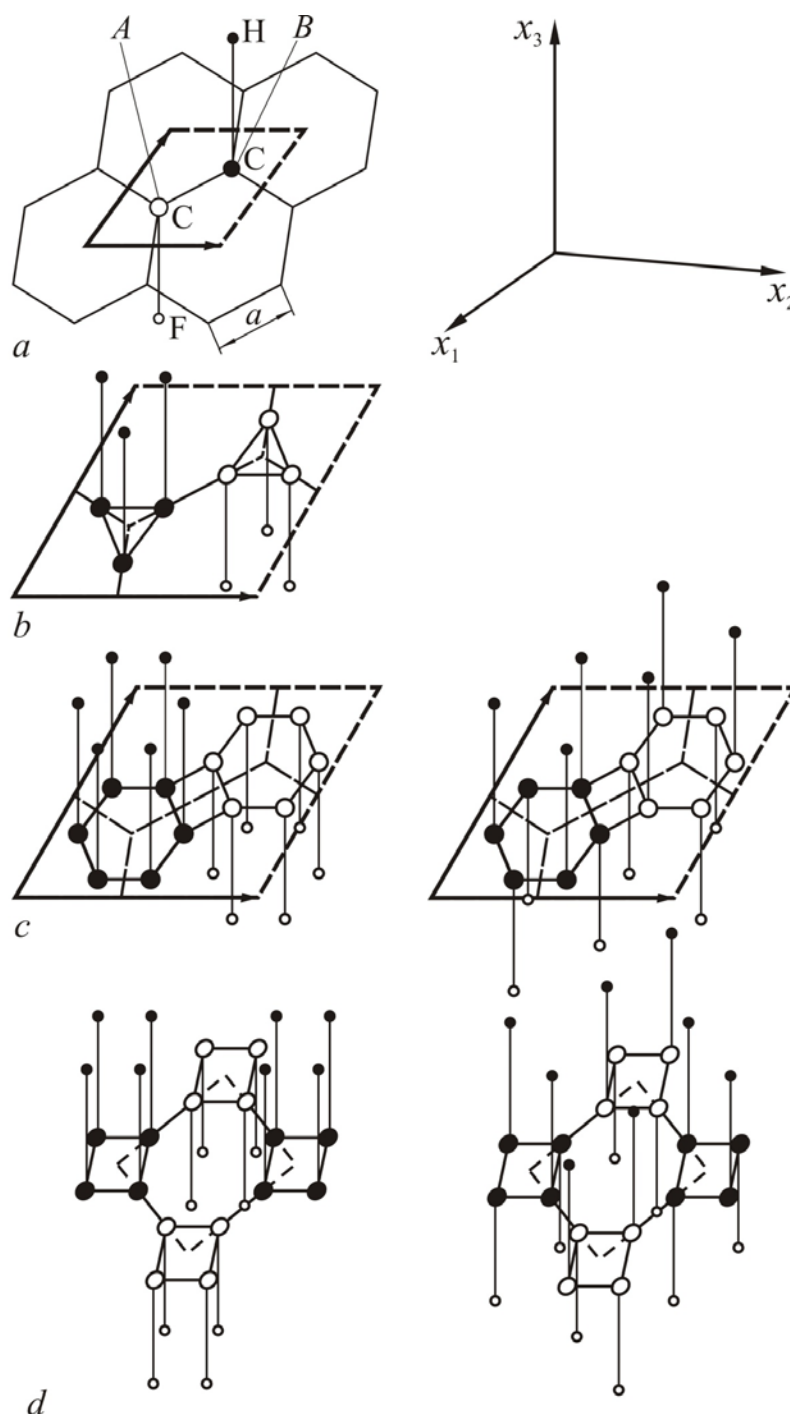


Рис. 6.2. Элементарные ячейки фторографана $(FG - GH)_6$ (a) и фторографаноподобных 2D кристаллов: $(FG - GH)_{63(12)}$ (b), $(FG - GH)_{664}$ (c), $(FG - GH)_{44}$ (d). Индексы за скобками указывают следующее: первый индекс определяет вид супраячейки, следующий – вид ячейки вложения и количество сторон у окружающих ячеек (если они существуют). Числа в скобках указывают вид многоугольника в центре ячейки

В случае нечетного числа атомов углерода в ячейках вложения (a, b) атомы фтора (маленькие светлые кружочки) находятся под атомами углерода типа A (большие светлые кружочки), а атомы водорода (маленькие темные кружочки) – над атомами углерода типа B (большие темные кружочки). В случае их четного числа (c, d) возможны две ситуации: упомянутая выше с однородным расположением атомов F и H относительно атомов C типов A и B (левые рисунки), и с чередующимся их расположением (правые рисунки).

Структуры, изображенные на рис. 6.2 a, b, c , описываются классом симметрии $3m$, на рис. 6.2 d – $mm2$ (левая) и 4 (правая). Однако, если вектор поляризации будет направлен вдоль оси x_3 , отличными от нуля для всех перечисленных классов симметрии будет лишь следующие компоненты тензора пьезоэлектрических коэффициентов: e_{31} , $e_{32} = e_{31}$, e_{33} [35, 36].

Так как фторирование, равно как и гидрирование, графена переводит его из sp^2 -наноаллотропа в sp^3 -наноаллотроп, характеризующийся большей длиной межатомных связей [85], то длины связей l_{C-C} , l_{C-F} , l_{C-H} для структур, изображенных на рис. 6.2, будут, вообще говоря, несколько отличаться друг от друга. При этом даже в структурах одного типа, но с однородным или чередующимся расположением атомов F и H, дипольные моменты, приходящиеся на элементарную ячейку, будут несколько различаться.

Все рассматриваемые структуры характеризуются отличной от нуля электрической поляризацией даже в отсутствии смещения подрешеток типа A относительно подрешеток типа B . Деформации вызывают лишь изменение вектора поляризации P_i по закону

$$\Delta P_i = e_{ijk} \frac{\partial u_j}{\partial x_k}, \quad (6.13)$$

где e_{ijk} – тензор пьезоэлектрических коэффициентов, измеряемый для 2D кристаллов в кулонах на метр, $\partial u_j / \partial x_k$ – тензор относительных деформаций, выраженный через производную от смещения по координате. Для отличных от нуля компонентов e_{ijk} уравнение (6.13) принимает вид

$$\Delta P_3 = e_{333} \frac{\partial u_3}{\partial x_3}, \quad (6.14)$$

$$\Delta P_3 = e_{311} \frac{\partial u_1}{\partial x_1}. \quad (6.15)$$

С другой стороны, ΔP_3 может быть записано как изменение дипольного момента единицы площади поверхности 2D кристалла:

$$\Delta P_3 = \frac{Ze(l_{C-H} + l_{C-F})}{S} \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \quad (6.16)$$

для деформаций растяжения-сжатия вдоль оси x_3 и

$$\Delta P_3 = \frac{Zea\sqrt{3}}{S} \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad (6.17)$$

$$\Delta P_3 = \frac{Zea\sqrt{2}}{2S} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \quad (6.18)$$

для деформаций растяжения-сжатия вдоль оси x_1 для кристаллов классов $3m$ и $mm2$ соответственно. Здесь Z – число допируемых атомов F

или H в элементарной ячейке, S – ее площадь, a – длина ребра соответствующей супрарчейки.

В дальнейшем ограничимся только структурами, изображенными на рис. 6.2 слева, так как именно такие упругие деформации исследованы нами ранее в [16]. Приравнивая правые части выражений (6.14), (6.16) и (6.15), (6.17) или (6.18), можем получить для пьезоконстант, записанных в матричной форме, следующие формулы:

$$e_{33} = F_{33} \frac{l_{C-H} + l_{C-F}}{l_{C-C}^2} e, \quad (6.19)$$

$$e_{31} = F_{31} \frac{e}{l_{C-C}}, \quad (6.20)$$

где F_{33} и F_{31} – соответствующие форм-факторы, а e – элементарный заряд.

Оценочные расчеты величины пьезоэлектрического коэффициента e_{31} по формуле (6.20) и определяющих его параметров представлены в табл. 6.3. При этом сделано упрощающее предположение, что длина связи l_{C-C} при допировании графена увеличивается, как показано в [85, 87], на величину $\sim 1\%$. Поэтому соответствующие значения l_{C-C} взяты из работы [16].

Значение пьезоэлектрического коэффициента e_{33} можно рассчитать пока только для фторографана $(FG - GH)_6$, для которого $l_{C-H} = 1.8 \text{ \AA}$, $l_{C-F} = 1.4 \text{ \AA}$ [87]. Для 2D кристаллических аналогов фторографана длины этих связей пока не известны. Расчет по формуле (6.19), где $F_{33} = 2\sqrt{3}/9 = 0,384$, дает для фторографана значение $e_{33} = 9,61 \cdot 10^{-10}$ Кл/м.

Таблица 6.3

Расчетные значения пьезоэлектрического коэффициента e_{31}
для фторографаноподобных кристаллов

Параметры	$(FG - GH)_6$	$(FG - GH)_{63(12)}$	$(FG - GH)_{664}$	$(FG - GH)_{44}$
Z	1	3	6	4
$l, \text{\AA}$	1,42	1,71	1,56	1,43
a	$\sqrt{3}l_{C-C}$	$\frac{(2 + \sqrt{3})\sqrt{3}}{3}l_{C-C}$	$\frac{(3 + \sqrt{3})\sqrt{3}}{3}l_{C-C}$	$(1 + \sqrt{2})l_{C-C}$
S	$\frac{3\sqrt{3}}{2}l_{C-C}^2$	$\frac{(2 + \sqrt{3})^2\sqrt{3}}{2}l_{C-C}^2$	$\frac{(3 + \sqrt{3})^2\sqrt{3}}{2}l_{C-C}^2$	$(1 + \sqrt{2})^2l_{C-C}^2$
F_{31}	$\frac{1}{3} = 0,333$	$\frac{\sqrt{3}}{2 + \sqrt{3}} = 0,464$	$\frac{2\sqrt{3}}{3 + \sqrt{3}} = 0,732$	$\frac{2\sqrt{3}}{1 + \sqrt{3}} = 1,17$
$e_{31}, 10^{-10} \text{ Кл/м}$	3,75	4,34	7,51	13,09

Анализируя полученные результаты, можно заметить, что найденные нами значения пьезоэлектрического коэффициента e_{31} для фторографана на порядок выше, чем рассчитанное методом DFT в работе [83] для графена, допированного с противоположных сторон атомами F и H. Правда, нам не известно, какие значения l_{C-C} , l_{C-F} и l_{C-H} закладывались в расчет в этой работе.

Еще одну сравнительную оценку можно сделать, перейдя от найденного нами значения e_{33} к его 3D интерпретации. Для этого нужно поделить наши результаты на эффективную толщину листа фторографана, принимаемую за расстояние между графеновыми слоями в графите $3,35\text{\AA}$ [83]. Соответствующий расчет дает для 3D

материала $e_{33} = 2,9$ Кл/м². Аналогичный расчет для e_{31} во фторографане дает $e_{31} = 1,1$ Кл/м². Для сравнения: в одном из лучших сегнетоэлектрических пьезоэлектриков из того же класса симметрии $3m$ ниобате лития (LiNbO₃) $e_{33} = 1,67$ Кл/м², $e_{31} = 0,75$ Кл/м² [88].

Из табл. 6.3 также видно, что во фторографаноподобных 2D кристаллах может наблюдаться более сильный пьезоэффект, чем в самом фторографане. Однако окончательные выводы могут быть сделаны лишь после более строгих *ab initio* расчетов геометрических параметров рассмотренных структур.

Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в работах [89, 90].

7. Пироэлектрические свойства

В предыдущем разделе были исследованы пьезоэлектрические свойства фторографана и ему подобных квазидвумерных кристаллов. Поскольку такие структуры образуются при допировании графенов атомами водорода с одной стороны и атомами фтора с другой его стороны, то они обладают отличной от нуля спонтанной поляризацией в направлении, перпендикулярном к плоскости кристаллического листа. При изменении температуры эта поляризация изменяется, т. е. рассматриваемые структуры являются пироэлектриками. Представляет интерес оценить величину пироэлектрического эффекта как в самом фторографане, так и в ему подобных фторгидридах графенов

Здесь нами исследуются пироэлектрические свойства фторгидридов sp^2 -наноаллотропов углерода, атомные модели которых изображены на рис. 7.1. Их нагревание приводит к гофрированию 2D листа с образованием рипплов (от англ. *ripple* – рябь), структура которых показана на рис. 7.2.

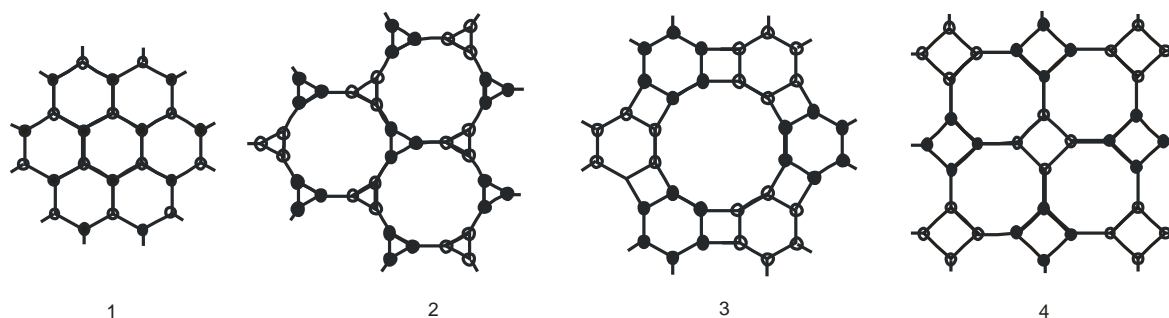


Рис. 7.1. Атомные модели исследуемых графеновых фторгидридов:
1 – $(\text{FG} - \text{GH})_6$, 2 – $(\text{FG} - \text{GH})_{63(12)}$, 3 – $(\text{FG} - \text{GH})_{664}$, 4 – $(\text{FG} - \text{GH})_{644}$.

Темные кружочки – атомы водорода, светлые – атомы фтора.

Атомы углерода не показаны. Вид со стороны атомов водорода

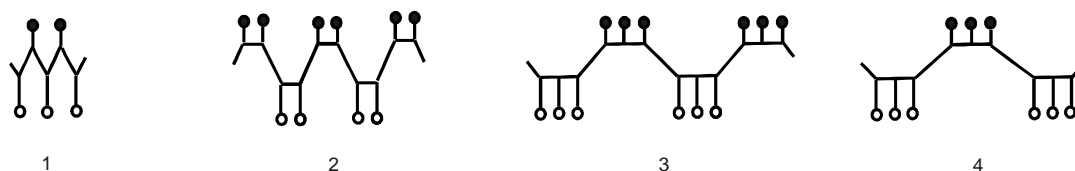


Рис. 7.2. Структура риппов, возникающих при изменении температуры кристаллов, изображенных на рис. 7.1. Атомы углерода не показаны

Изменение температуры приводит к изменению периода структуры риппов и изменению длины диполей, образованных атомами водорода и фтора. Соответственно, претерпевает изменение и поляризованность кристалла. Наша задача состоит в том, чтобы связать его пирозлектрические коэффициенты с коэффициентами пьезоэффекта и теплового расширения.

Используя кристаллофизическую систему координат, в которой ось x_3 ориентирована по нормали к структуре, а оси x_1 и x_2 выбраны в плоскости листа 2D кристалла, уравнение пирозлектрического эффекта можно записать в виде

$$\Delta P_3^S = \gamma_3 \Delta T, \quad (7.1)$$

где P_3^S – поляризованность, γ_3 – соответствующий компонент тензора пирозлектрических коэффициентов ($\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ вследствие осевой симметрии структуры), T – абсолютная температура.

С другой стороны, величина ΔP_3^S может быть записана как изменение дипольного момента единицы площади поверхности 2D кристалла [90]:

$$\Delta P_3^S = \frac{Ze(l_{C-H} + l_{C-F})}{S} \frac{\partial u_3}{\partial x_3} = e_{333} \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \quad (7.2)$$

для деформаций растяжения-сжатия вдоль оси x_3 . Здесь Z – число допируемых атомов Н или F в элементарной ячейке, S – ее площадь, $l_{\text{C-H}}$ и $l_{\text{C-F}}$ – длины связей между соответствующими атомами, u – смещение частиц среды, e_{333} – соответствующий компонент тензора (третьего ранга) пьезоэлектрических констант (в матричных обозначениях $e_{333} = e_{33}$).

При изменении температуры тензор деформации записывается как [36]

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \alpha_{ij} \Delta T, \quad (7.3)$$

где α_{ij} – тензор (второго ранга) коэффициентов теплового расширения. Подставляя (7.3) в (7.2), получаем

$$\Delta P_3^S = e_{33} \alpha_3 \Delta T. \quad (7.4)$$

Сравнивая (7.1) и (7.4), видим, что единственный отличный от нуля пьезоэлектрический коэффициент γ_3 рассматриваемых кристаллов может быть вычислен как произведение соответствующей пьезоэлектрической константы и коэффициента теплового расширения в направлении полярной оси:

$$\gamma_3 = e_{33} \alpha_3. \quad (7.5)$$

Нормальные к плоскости листа деформации рипплов Δx_3 можно выразить через их деформации в плоскости листа Δx_1 (см. рис. 7.3):

$$\Delta x_3 = -\frac{f}{b} \Delta x_1, \quad (7.6)$$

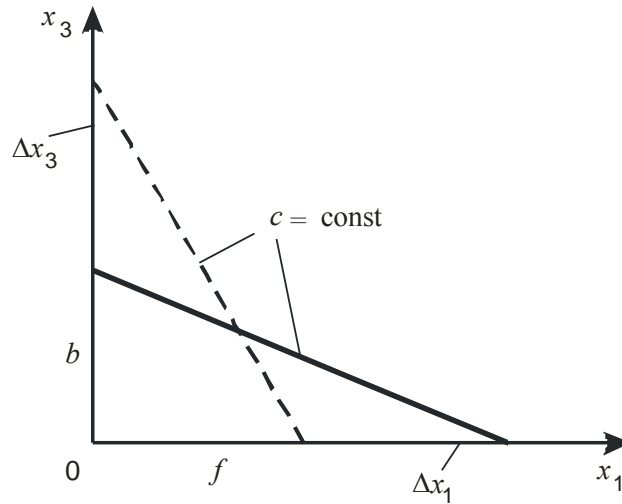


Рис. 7.3. Связь продольных и поперечных деформаций в рипплах

где f и b – соответственно характерные размеры риппла в плоскости структуры и нормально к ней.

Выражая абсолютные деформации этих размеров Δx_1 и Δx_3 через относительные $\partial u_1 / \partial x_1$ и $\partial u_3 / \partial x_3$, с использованием (7.3), (7.6) получаем

$$\gamma_3 = -\left(\frac{f}{b}\right)^2 e_{33} \alpha_1. \quad (7.7)$$

Необходимые для расчета γ_3 параметры, часть из которых взята из [90], приведены в табл. 7.1. Кроме того, сюда добавлены длины связей l_{C-H} и l_{C-F} , рассчитанные на основе метода DFT с использованием пакета базисных функций 6-31GG в программе GAUSSIAN.

Для графена (C)₆ экспериментально измеренное значение коэффициента теплового расширения в плоскости листа при температуре $T = 300\text{ К}$ известно: $\alpha_1 = -7,0 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ [91]. Тогда, с использованием (7.7) и табл. 7.1, получаем значение пирозлектрического коэффициента графена при комнатной температуре $\gamma_3 = 1,3 \cdot 10^{-15} \text{ Кл}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Таблица 7.1

Расчетные значения отношения пирозлектрического коэффициента к коэффициенту теплового расширения для графеновых фторгидридов

Параметр	$(FG - GH)_6$	$(FG - GH)_{63(12)}$	$(FG - GH)_{664}$	$(FG - GH)_{44}$
Z	1	3	6	4
$l_{C-C}, \text{Å}$	1,53	1,56	1,60	1,58
$l_{C-H}, \text{Å}$	1,11	1,10	1,11	1,11
$l_{C-F}, \text{Å}$	1,43	1,40	1,41	1,39
S	$\frac{3\sqrt{3}}{2}l_{C-C}^2$	$\frac{(2+\sqrt{3})^2}{2}l_{C-C}^2$	$\frac{(3+\sqrt{3})^2}{2}l_{C-C}^2$	$(1+\sqrt{2})^2l_{C-C}^2$
f	$\frac{\sqrt{3}}{2}l_{C-C}$	$\sqrt{3}l_{C-C}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}l_{C-C}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}l_{C-C}$
b	$l_{C-H} + l_{C-F}$	$l_{C-H} + l_{C-F}$	$l_{C-H} + l_{C-F}$	$l_{C-H} + l_{C-F}$
$e_{33}, 10^{-11} \text{ Кл/м}$	6,7	7,1	8,5	11,0
$-\gamma_3 / \alpha_1, 10^{-10} \text{ Кл} \cdot \text{К/м}$	1,8	8,3	2,6	2,2

В пересчете на трехмерный кристалл это значение дает $\gamma_3^{(3)} = \gamma_3 / (l_{C-H} + l_{C-F}) = 0,51 \cdot 10^{-5} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. Для сравнения: в широко распространенном пирозлектрике триглицинсульфате коэффициент теплового расширения равен $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ Кл}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$, т. е. более чем на порядок выше.

Экспериментальных данных по тепловому расширению графеновых фторгидридов пока нет. Поэтому для оценки их пирозлектрических свойств нужно сначала попытаться рассчитать для них коэффициенты теплового расширения и при этом учесть их существенную зависимость от температуры.

Исходя из термодинамических соображений, в рамках квазигармонического приближения относительно нормальных колебаний кристаллической решетки, по аналогии с теорией теплового расширения трехмерных твердых тел [92, 93] можно вывести формулу, связывающую коэффициент линейного теплового расширения α_1 с удельной (на единицу площади) теплоемкостью $c^{(2)}$ и модулем двумерного всестороннего сжатия $B^{(2)}$ 2D кристалла:

$$\alpha_1 = \gamma \frac{c^{(2)}}{2B^{(2)}}. \quad (7.8)$$

Здесь γ – параметр Грюнайзена (предполагается, что зависимость частот всех фононных мод от площади одинакова). От хорошо известного закона Грюнайзена для объемных твердых тел выражение (7.8) отличается коэффициентом 2 вместо 3 в знаменателе.

Модуль всестороннего сжатия слабо зависит от температуры и находится по формуле $B^{(2)} = \alpha l_{C-C}^2 / S$, где α – константа центрального взаимодействия, l_{C-C} – равновесное расстояние между ближайшими соседями в плоскости 2D кристалла, S – площадь элементарной ячейки. Тогда

$$\frac{c^{(2)}}{2B^{(2)}} = \frac{c^{(2)}S}{2\alpha l_{C-C}^2} = \frac{\nu C_{\text{mol}}^{(2)}}{2\alpha l_{C-C}^2},$$

где ν – число молей в элементарной ячейке, $C_{\text{mol}}^{(2)}$ – двумерная молярная теплоемкость 2D кристалла, температурная зависимость которой приведена в [78]:

$$C_{\text{mol}}^{(2)} \approx \begin{cases} 2R, & T \gg \Theta_D, \\ 28,9R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2, & T \ll \Theta_D. \end{cases} \quad (7.9)$$

При температурах выше температуры Дебая Θ_D $\nu C_{\text{mol}}^{(2)} = 2N_{\text{cell}}k_B$, где N_{cell} – число атомов в элементарной ячейке, k_B – постоянная Больцмана, и

$$\alpha_1 = \frac{N_{\text{cell}}k_B}{\alpha l_{\text{C-C}}^2}. \quad (7.10)$$

В работе [94] в рамках метода связывающих орбиталей Харри-сона получено следующее аналитическое выражение для коэффициента линейного теплового расширения графена при высоких температурах:

$$\alpha_m = \frac{3mk_B}{n_m \bar{C}_0^m} \gamma,$$

где $m = 2$ – размерность структуры, $n_m = 3$ – число ближайших соседей, \bar{C}_0^m – энергетический параметр центрального взаимодействия в расчете на одну связь (в наших обозначениях $\bar{C}_0^m = \alpha l_{\text{C-C}}^2$), γ – усредненное по фононному спектру значение параметра Грюнайзена. В случае графена (C)₆ ($N_{\text{cell}} = 2$) выражение (7.10) с учетом обозначений приводит к такому же результату.

В области низких температур ($T \ll \Theta_D$) коэффициент теплового расширения убывает не только за счет уменьшения теплоемкости кристалла согласно выражению (7.9), но и за счет уменьшения параметра Грюнайзена. Он не только убывает с уменьшением температуры, но может даже принимать отрицательные значения. По этой причине, как показано в ряде работ [91, 95–97], в графене при низких температурах $\alpha_1 < 0$.

Численный расчет температурной зависимости параметра Грюнайзена возможен, если известен подробный фононный спектр конкретного кристалла. Получение аналитического выражения, адекватно описывающего величину коэффициента теплового расширения 2D кристаллов в области низких температур, проблематично. Однако, для известных твердых тел $\lim_{T \rightarrow \Theta_D} \gamma = \text{const} = C_1$, $\lim_{T \rightarrow 0} \gamma = \text{const} = C_2$ и $C_1 > |C_2|$, так что выражение (7.10) определяет максимально возможное значение для коэффициента теплового расширения графеноподобных 2D кристаллов.

Нами использовалось усредненное по фононному спектру значение параметра Грюнайзена, вычисленное по формуле из работы [94] (с точностью до обозначений):

$$\gamma = \frac{2|V_2|}{\alpha l_{\text{с-с}}} \left[2 - \frac{10}{3} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^2 \right], \quad (7.11)$$

где V_1 и V_2 – соответственно энергия металлизации и ковалентная энергия. Несмотря на свою простоту, данная формула дает для графена (C)₆ значение $\gamma = 1,81$, что близко по величине значениям параметра Грюнайзена, полученным из фононных спектров графена ($\gamma \approx 1,88 - 1,99$) другими авторами [98, 99]. Кроме того, в ней задейст-

вованы величины V_1 и V_2 , рассчитанные нами ранее [16] для исследуемых здесь кристаллов.

В табл. 7.2 приведены результаты расчета максимальных значений коэффициента теплового расширения и пирозлектрического коэффициента с использованием формул (7.10), (7.11) и результатов из табл. 7.1. Значения α, V_1, V_2 взяты из работы [16].

Таблица 7.2

Максимальные значения коэффициента теплового расширения и пирозлектрического коэффициента для графеновых фторгидридов

Параметр	(FG – GH) ₆	(FG – GH) ₆₃₍₁₂₎	(FG – GH) ₆₆₄	(FG – GH) ₄₄
N_{cell}	2	6	12	4
α , Н/м	177	25,1	120	177
$ V_1 $, эВ	2,08	3,98	1,83	1,70
$ V_2 $, эВ	12,32	8,5	10,2	12,9
γ	1,81	5,65	2,01	1,81
$ \alpha_1 _{max}$, 10^{-5} К ⁻¹	1,21	25,5	1,81	1,13
$ \gamma_3 _{max}$, 10^{-15} Кл/(м·К)	8,11	181	15,4	12,4
$ \gamma_3^{(3)} _{max}$, 10^{-5} Кл/(м ² ·К)	3,19	72,4	6,11	4,96

Сравнивая предельно достижимые значения пирозлектрических коэффициентов во фтрографаноподобных 2D кристаллах, видим, что во всех рассмотренных структурах, за исключением (FG – GH)₆₃₍₁₂₎, они несколько ниже, чем в триглицинсульфате. Лишь в этой, отдель-

но взятой, структуре пирозлектрический коэффициент почти на порядок превышает его значение в триглицинсульфате. Поскольку значения пьезоэлектрических коэффициентов всех этих структур соизмеримы по величине, то, в соответствии с формулами (7.5), (7.7), указанное различие обусловлено большими значениями коэффициентов теплового расширения α_1, α_3 кристалла $(FG - GH)_{63(12)}$. В свою очередь, сильное тепловое расширение фторографаноподобного кристалла $(FG - GH)_{63(12)}$ связано с малой константой центрального взаимодействия атомов углерода в его плоскости и большой величиной параметра Грюнайзена по сравнению с аналогичными параметрами других исследованных структур. Как видно из рис. 7.2, формулы (7.6) и табл. 7.1, плоскость листа кристалла $(FG - GH)_{63(12)}$ подвержена образованию более высоких рипплов и, следовательно, большим тепловым деформациям, чем у других фторографаноподобных супракристаллов.

Усредненный параметр Грюнайзена (7.11) может быть выражен через усредненное по фононному спектру значение квадрата частоты $\langle \omega_m^2 \rangle$ [94]:

$$\gamma = -\frac{l}{2m\langle \omega_m^2 \rangle} \left(\frac{\partial \langle \omega_m^2 \rangle}{\partial l} \right)_l, \quad m = 2.$$

Величина $\langle \omega_m^2 \rangle$ тем меньше, а параметр Грюнайзена тем больше, чем меньше максимальная частота фононов ω_{\max} и, стало быть, меньше температура Дебая Θ_D и больше теплоемкость кристаллической решетки $c^{(2)}$. Как показано в работе [16] для соответствующих недопированных графенов, именно структура $(C)_{63(12)}$, являющаяся основой для $(FG - GH)_{63(12)}$, отличается этими особенностями. В соответствии с законом Грюнайзена (7.8) большая, по сравнению с други-

ми фторографаноподобными кристаллами, величина коэффициента теплового расширения супракристалла $(FG - GH)_{63(12)}$ обусловлена его большими значениями параметра Грюнайзена и теплоемкости, и меньшим значением модуля всестороннего сжатия (из-за малой величины константы центрального взаимодействия α).

Результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в работе [100]. Они позволяют рекомендовать графеновые фторгидриды для изготовления на их основе сверхминиатюрных наномасштабных пирозлектрических датчиков.

8. Фотоупругие свойства

Наметившийся в последние годы интерес исследователей к фотоупругим свойствам графена [101] обусловлен перспективами создания оптических, механических и электрооптических устройств наномасштабных размеров. Известно [102, 103], что оптическая прозрачность чистого графена $(C)_6$ в направлении, перпендикулярном к его плоскости, является практически постоянной во всем диапазоне частот и определяется постоянной тонкой структуры $\alpha \approx 1/137$: $T(\omega) \approx 1 - \pi\alpha$. Ею можно управлять, нарушая равенство концентраций электронов и дырок, т. е. сдвигая уровень Ферми относительно точки Дирака, путем амбиполярного допирования графена. Это достигается двумя способами: путем его эпитаксиального выращивания на подложке из карбида кремния [104, 105], либо созданием МДП-структуры (с графеном в качестве металлического слоя) и применением затворного напряжения [1, 3, 106]. Создание в графеновом листе механических напряжений, как показано в [101], в сущности, приводит к тому же результату – сдвигу уровня Ферми. Это позволяет управлять прозрачностью графена в пределах упругих деформаций.

Не меньший практический интерес, на наш взгляд, представляет исследование возможностей управления оптическими свойствами графена и графеноподобных материалов в плоскости самого листа под воздействием его упругих деформаций типа растяжения-сжатия или сдвига. Для этого необходимо знать соответствующие компоненты тензора упругооптических коэффициентов. Их вычислению и посвящен настоящий раздел.

Исследовались следующие графены с sp^2 -гибридизацией: $(C)_6$ – классический графен, $(C)_{63(12)}$ – додекатриграфен, $(C)_{664}$ – додекагексатетраграфен и $(C)_{44}$ – октатетраграфен (октаграфен), в которых ранее нами было изучено изменение оптических свойств, в частности

гигантского эффекта Фарадея в перпендикулярном листу направлении под воздействием затворного напряжения [107]. Соответствующие элементарные ячейки показаны на рис. 8.1.

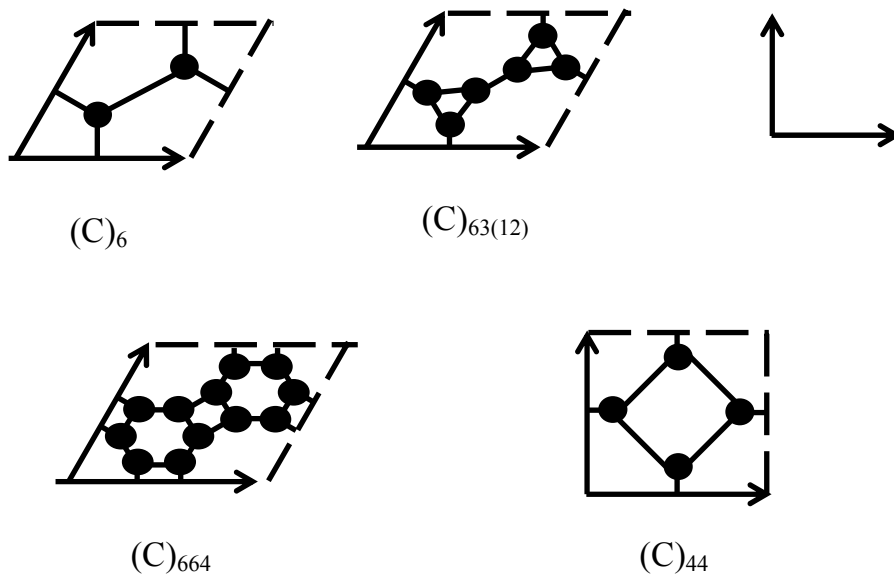


Рис. 8.1. Элементарные ячейки исследуемых графенов

Все рассматриваемые 2D кристаллы принадлежат к классу симметрии $6/m\bar{m}m$, за исключением октаграфена, относящегося к классу симметрии $4/m\bar{m}m$. Матрицы упругих жесткостей (c_{ij}) и упругооптических коэффициентов (p_{ij}) для этих классов, полученные путем редукции соответствующих матриц для 3D кристаллов [36], имеют вид

класс $6/m\bar{m}m$	класс $4/m\bar{m}m$
$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix}_{(2)}$	$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & 0 \\ c_{12} & c_{11} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} \end{pmatrix}_{(3)}$

$$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 \\ p_{12} & p_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(p_{11} - p_{12}) \end{pmatrix}_{(2)} \quad \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & 0 \\ p_{12} & p_{11} & 0 \\ 0 & 0 & p_{33} \end{pmatrix}_{(3)}.$$

Матричные представления тензоров c_{ijkl} и p_{ijkl} соответствуют сверткам по парам симметричных индексов (i, j) , (k, l) следующего вида: $11 \rightarrow 1$; $22 \rightarrow 2$; $12, 21 \rightarrow 3$. Внизу справа в круглых скобках указано число независимых компонентов соответствующего тензора.

Все графены изотропны в плоскости своего листа, поэтому уравнение оптической индикатрисы в отсутствие механических деформаций имеет вид [10]

$$a_1^0 (x_1^2 + x_2^2) = 1, \quad (8.1)$$

где $a_1^0 = 1/n_0^2$, а n_0 – показатель преломления невозмущенного графена для данной длины световой волны.

Уравнение измененной в результате механических деформаций оптической индикатрисы записывается в виде [36]

$$a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + 2a_{12}x_1x_2 = 1, \quad (8.2)$$

где $a_{11} = a_1^0 + \Delta a_{11}$, $a_{22} = a_1^0 + \Delta a_{22}$, $a_{12} = \Delta a_{12}$, а изменения поляризационных констант под воздействием деформаций описывается уравнением [36]

$$\Delta a_{ij} = p_{ijkl} r_{kl} \quad (i, j, k, l = 1, 2) \quad (8.3)$$

или в матричном виде,

$$\Delta a_m = p_{mn} r_n \quad (m, n = 1, 2, 3), \quad (8.4)$$

где r_{kl} – симметричный тензор деформаций.

Проводя в (8.3), (8.4) суммирование по повторяющимся индексам, можем переписать (8.2) в виде

$$\left[a_1^0 + (p_{11} - p_{12}) r_1 \right] x_1^2 + \left[a_1^0 - (p_{11} - p_{12}) r_1 \right] x_2^2 + 4 p_{33} r_3 x_1 x_2 = 1. \quad (8.5)$$

Для класса симметрии $6/mmm$ уравнение (8.5) принимает вид

$$\left[a_1^0 + (p_{11} - p_{12}) r_1 \right] x_1^2 + \left[a_1^0 - (p_{11} - p_{12}) r_1 \right] x_2^2 + 2(p_{11} - p_{12}) r_3 x_1 x_2 = 1. \quad (8.6)$$

Рассмотрим два предельных случая.

1. Если сдвиговые деформации отсутствуют ($r_3 = 0$), уравнение оптической индикатрисы (8.5) или (8.6) приводится к каноническому виду в кристаллофизических координатах x_1, x_2 :

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} = 1, \quad (8.7)$$

где

$$n_1 = \frac{1}{\sqrt{a_1^0 + (p_{11} - p_{12}) r_1}}; \quad n_2 = \frac{1}{\sqrt{a_1^0 - (p_{11} - p_{12}) r_1}}.$$

При малых деформациях индикатрисы (в пределах фотоупругости), когда $(p_{11} - p_{22}) r_1 \ll a_1^0$,

$$\frac{1}{\sqrt{a_1^0 \pm (p_{11} - p_{12})}} \approx n_0 \left[1 \mp \frac{1}{2} n_0^2 (p_{11} - p_{12}) \right],$$

и величина созданного деформацией растяжения по оси x_1 и одновременно сжатия по оси x_2 изменения показателя преломления в плоскости графенового листа

$$\Delta n = n_2 - n_1 = n_0^3 (p_{11} - p_{12}) r_1. \quad (8.8)$$

2. Если, наоборот, присутствуют только сдвиговые деформации, то (8.6) приводится к каноническому виду

$$\frac{x_1'^2}{n_1^2} + \frac{x_2'^2}{n_2^2} = 1, \quad (8.9)$$

где

$$n_{1,2} = \frac{n_0}{\sqrt{1 \mp 2n_0^2 p_{33} r_3}} \approx n_0 (1 \pm n_0^2 p_{33} r_3).$$

Таким образом, изменение показателя преломления, обусловленное сдвиговой деформацией в плоскости графенового листа,

$$\Delta n = 2n_0^3 p_{33} r_{33}. \quad (8.10)$$

При этом индикатриса повернута в плоскости (x_1, x_2) на угол θ , определяемый выражением

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{4p_{33}r_3}{1/n_0^2 - 2p_{33}r_3}. \quad (8.11)$$

Уравнения (8.8), (8.10) позволяют вычислить упругооптические коэффициенты графена, если известен его показатель преломления n_0 для данной длины волны излучения, а величина Δl выражена через компоненты тензора деформаций.

Из теории дисперсии света известно, что

$$n_0^2 = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}, \quad (8.12)$$

причем периодическая поляризованность среды P в электрическом поле E световой волны в данном случае изменяется за счет изменения площади элементарной ячейки: $\Delta P/P = \Delta S/S$. Дифференцируя (8.12), получаем

$$\Delta n = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0} \frac{\Delta S}{S}. \quad (8.13)$$

В случае 1 $\Delta S/S = \Delta a/a + \Delta h/h$, где a и h – соответственно размеры элементарной ячейки графена вдоль осей x_1 и x_2 . Применяя закон Гука, выразим $\Delta a/a$, $\Delta h/h$ и $\Delta S/S$ через соответствующие компоненты тензора напряжений t_{11} и t_{22} , модуль Юнга E_{11} и коэффициент Пуассона σ_{12} :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{t_{11}}{E_{11}}; \quad \frac{\Delta h}{h} = \frac{t_{22}}{E_{11}} = \frac{\sigma_{12} t_{11}}{E_{11}} = \sigma_{12} \frac{\Delta a}{a}; \quad \frac{\Delta S}{S} = (1 + \sigma_{12}) \frac{t_{11}}{E_{11}}. \quad (8.14)$$

Используя стандартные методы кристаллофизики [36], находим для рассматриваемых классов симметрии

$$t_{11} = (c_{11} - c_{12})r_1; \quad E_{11} = \frac{c_{11}^2 - c_{12}^2}{c_{11}}; \quad \sigma_{12} = -\frac{c_{12}}{c_{11}}.$$

Далее подставляя эти выражения в (8.13), (8.14), получаем

$$\Delta n = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0} \left(\frac{c_{11}}{c_{11} + c_{12}} - \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}} \right) r_1. \quad (8.15)$$

Сравнивая (8.8) и (8.15), видим, что первое слагаемое в (8.15) обуславливает величину p_{11} , а второе $-p_{12}$:

$$p_{11} = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^4} \frac{1}{1 + c_{12}/c_{11}}; \quad (8.16)$$

$$p_{12} = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^4} \frac{c_{12}/c_{11}}{1 + c_{12}/c_{11}}, \quad (8.17)$$

т. е. в 2D кристаллах из классов симметрии $4/mmm$ и $6/mmm$

$$p_{12} = (c_{12}/c_{11}) p_{11}.$$

В случае 2 $\Delta S/S = \gamma$, где γ – угол сдвига. Согласно закону Гука для сдвиговых деформаций, $\gamma = t_{12}/G_{12}$, где сдвиговое напряжение $t_{12} = 2c_{33}r_3$, а модуль сдвига

$$G_{12} = \frac{E_{11}}{2(1 + \sigma_{12})} = \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12}).$$

Тогда (8.13) принимает вид

$$\Delta n = \frac{n_0^2 - 1}{n_0} \frac{c_{33}/c_{11}}{1 + c_{12}/c_{11}} r_3. \quad (8.18)$$

Сравнивая (8.10) и (8.18), находим

$$p_{33} = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^4} \frac{c_{33}/c_{11}}{1 + c_{12}/c_{11}}. \quad (8.19)$$

Для более симметричного класса $6/mmm$ $p_{33} = \frac{1}{2}(p_{11} - p_{12})$, $c_{33} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, и (8.18) сводится к (8.15), а (8.19) – к паре (8.16), (8.17).

Таким образом, для вычисления упругооптических коэффициентов указанных выше графенов нужно знать их упругие жесткости и показатели преломления. Они были взяты из наших предыдущих работ [23, 68] и представлены в табл. 8.1. Результаты вычислений показаны в табл. 8.2.

Анализируя полученные результаты, видим, что из всех рассмотренных графенов лишь $(C)_6$ может быть использован в качестве фотоупругого материала одноатомной толщины с касательным распространением света во всем оптическом диапазоне. При этом его упругооптические коэффициенты близки по своей величине к значениям соответствующих коэффициентов такого широко распространенного 3D кристалла, как ниобат лития (LiNbO_3) [48]. В средней части оптического диапазона может быть использован $(C)_{44}$, а в ближней ИК области спектра – другие графены.

Оптические спектры высших графенов содержат зоны непрозрачности и участки, где показатель преломления близок к 1 [68]. В последнем случае свет распространяется вдоль графенового листа

без преломления. Это означает, что такие участки находятся вдали от областей резонансного поглощения света, и показатель его преломления независимо от приложенных механических напряжений, остается постоянным.

Таблица 8.1

Используемые для расчетов значения упругих жесткостей и показателей преломления

Параметр	$(C)_{66}$	$(C)_{63(12)}$	$(C)_{664}$	$(C)_{44}$
c_{11} , Н/м	533	75,7	361	328
c_{12} , Н/м	331	47,1	226	218
c_{33} , Н/м				68
n_0 ($\lambda = 405$ нм)	1,6	~ 1	~ 1	~ 1
n_0 ($\lambda = 520$ нм)	1,7	—	~ 1	2,0
n_0 ($\lambda = 690$ нм)	2,0	—	~ 1	~ 1
n_0 ($\lambda = 1060$ нм)	2,5	2,5	2,0	—

Примечание: показатели преломления n_0 находились из графиков, представленных в [68], для краев видимого диапазона волн, его средней части и ближней части ИК диапазона. Свет распространялся по касательной к листу. Прочерк означает, что в данной части спектра материал непрозрачен.

Таблица 8.2

Результаты вычисления упругооптических коэффициентов

sp^2 -гибридизированных графенов

λ , nm	$(p)_{ij}$	$(C)_{66}$	$(C)_{63(12)}$	$(C)_{664}$	$(C)_{44}$
405	p_{11}	0,073	~ 0	~ 0	~ 0
	p_{12}	0,045	~ 0	~ 0	~ 0
	p_{33}				~ 0
520	p_{11}	0,070	—	~ 0	0,057
	p_{12}	0,043	—	~ 0	0,038
	p_{33}				0,023
690	p_{11}	0,058	—	~ 0	~ 0
	p_{12}	0,036	—	~ 0	~ 0
	p_{33}				~ 0
1060	p_{11}	0,041	0,041	0,055	—
	p_{12}	0,025	0,025	0,040	—
	p_{33}				—

9. Акустооптические свойства

Достижения последних лет в области графеновой наноэлектроники и нанофотоники открывают перспективы трансляции известных в СВЧ электронике методов акустооптической обработки сигналов в область наномасштабных размеров и терагерцевых частот. В разд. 2, 3 нами были рассчитаны упругие характеристики и профили фазовых скоростей продольных и поперечных упругих волн в графенах с различными видами межатомной связи. Вопросы возбуждения таких волн при помощи пьезоэлектрических преобразователей вплоть до терагерцевых частот рассмотрены в работах [108, 109]. Методика расчета эффективности дифракции света на чистых модах упругих волн в 3D кристаллах была разработана одним из авторов настоящего пособия еще в 70-х гг. прошлого века [110]. Здесь она нашла логическое продолжение для 2D кристаллов, в частности графенов. Таким образом, целью данного раздела является расчет эффективности дифракции света на продольных и поперечных упругих волнах в различных графенах.

На рис. 3.2 из разд. 3 показаны профили фазовых скоростей распространения продольных и поперечных упругих волн в классическом графене и в октаграфене. В графенах $(C)_{63(12)}$ и $(C)_{664}$ линии фазовых скоростей будут такими же, как и в $(C)_6$, отличаться будут лишь численные значения. Значения скоростей распространения продольных волн v_L и поперечных волн v_T для всех рассматриваемых графенов представлены в табл. 9.1. Здесь же помещены длины упругих продольных волн Λ_L и поперечных волн Λ_T для фиксированных значений представляющих интерес частот $f = 10, 100, 1000$ ГГц.

В табл. 9.2 указаны оптические характеристики графенов в видимой и ближней ИК области спектра электромагнитных волн, взятые из работы [68]. При дифракции света на упругих волнах имеют место

два предельных случая: дифракция Рамана – Ната и дифракция Брэгга [111]. Первый характеризуется наличием в дифракционной картине ряда чередующихся максимумов и минимумов различного порядка. Для второго характерно существование лишь одного дифракционного максимума, который возникает при угле падения света θ_i , удовлетворяющем условию Брэгга:

$$\sin \theta_i = \sin \theta_B = \frac{\lambda_0}{2n_0\Lambda}, \quad (9.1)$$

где λ_0 – длина световой волны в вакууме, n_0 – показатель преломления среды взаимодействия, Λ – длина упругой волны.

Таблица 9.1.

Акустические характеристики графенов

Тип графена	$v, 10^3 \text{ м/с}$		$f = 10 \text{ GHz}$		$f = 100 \text{ GHz}$		$f = 1 \text{ THz}$	
	v_L	v_T	$\Lambda_L, \text{ нм}$	$\Lambda_T, \text{ нм}$	$\Lambda_L, \text{ нм}$	$\Lambda_T, \text{ нм}$	$\Lambda_L, \text{ нм}$	$\Lambda_T, \text{ нм}$
(C) ₆	37,4	29,5	3740	2950	374	295	37,4	29,5
(C) ₆₃₍₁₂₎	20,9	16,5	2090	1650	209	165	20,9	16,5
(C) ₆₆₄	37,7	29,8	3770	2980	377	298	37,7	29,8
(C) ₄₄	31,6	13,0– 14,3	3160	1300– 1430	316	130– 143	31,6	13,0– 14,3

Из (9.1) следует ограничение, накладываемое на минимальную длину упругой волны и, соответственно, ее максимальную частоту:

$$\frac{\lambda_0}{n_0} \leq 2\Lambda. \quad (9.2)$$

Таблица 9.2

Значения длины световой волны в графене (λ_0 / n_0)

Тип графена	λ_0 , нм			
	405	520	690	1060
(C) ₆	253	306	345	424
(C) ₆₃₍₁₂₎	405	–	–	424
(C) ₆₆₄	405	520	690	530
(C) ₄₄	405	260	690	–

Примечание: прочерк в ячейках означает, что в данной части спектра материал непрозрачен.

Сравнивая данные из табл. 9.1, 9.2 и применяя условие (9.2), видим, что наиболее привлекательный с точки зрения использования энергии светового излучения режим брэгговской дифракции света в графенах можно реализовать лишь на упругих волнах, частота которых не превышает несколько сотен гигагерц. С другой стороны, режим брэгговской дифракции возникает, когда ширина фронта упругой волны $W \gg \Lambda$ [111]. При разумных значениях длины 2D кристалла $L \sim 1$ мкм, можно допустить, что $W \leq 1$ мкм. Следовательно, в рассматриваемых материалах брэгговскую дифракцию света на упругих волнах можно осуществить, если частота последних варьируется в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен гигагерц. Поэтому в дальнейшем для определенности примем $f = 100$ ГГц.

Эффективные значения упругооптических постоянных, описывающих взаимодействие света с упругой волной, можно рассчитать, используя двойное преобразование координат для компонент тензора упругооптических коэффициентов p_{ijkl} .

Первое преобразование переводит этот тензор из кристаллофизических координат (x_1, x_2) в систему осей (x'_1, x'_2) , связанную с направлениями распространения и поляризации чистых мод упругих волн:

$$p'_{\alpha\beta\gamma\delta} = a_{\alpha i} a_{\beta j} a_{\gamma k} a_{\delta l} p_{ijkl}, \quad (9.3)$$

где $a_{\alpha i}, \dots, a_{\delta l}$ — направляющие косинусы, описывающие взаимное расположение осей.

Вторым преобразованием осуществляется поворот системы координат (x'_1, x'_2) на угол падения света θ_i , отсчитываемый от оси x'_2 , перпендикулярной направлению x'_1 распространения упругой волны:

$$p''_{\varphi\psi\gamma\delta} = b_{\varphi\alpha} b_{\psi\beta} p'_{\alpha\beta\gamma\delta}, \quad (9.4)$$

где направляющие косинусы $b_{\varphi\alpha}, b_{\psi\beta}$ образуют матрицу

$$(b)_{\varphi\alpha} = \begin{pmatrix} \cos \theta_i & \sin \theta_i \\ -\sin \theta_i & \cos \theta_i \end{pmatrix}.$$

Подчеркнем: упругая волна распространяется вдоль оси x'_1 , совпадающей с продольной или сдвиговой нормалью кристалла; смещение частиц в ней происходит в плоскости графенового листа; свет распространяется вдоль оси x''_2 и поляризован вдоль оси x''_1 (тоже в плоскости графенового листа). Взаимное расположение осей показано на рис. 9.1.

Из рис. 3.2 видно, что графены класса $6/mmm$ акустически изотропны (как, впрочем, и оптически), а в октаграфене имеются 4 расположенные через каждые 45° поперечные нормали, вдоль которых могут распространяться чисто поперечные волны. Поэтому достаточ-

но ограничиться анализом всего двух случаев направления оси x'_1 : $x'_1 \parallel x_1$ и x'_1 образует с осью x_1 угол в 45° (лишь для октаграфена).

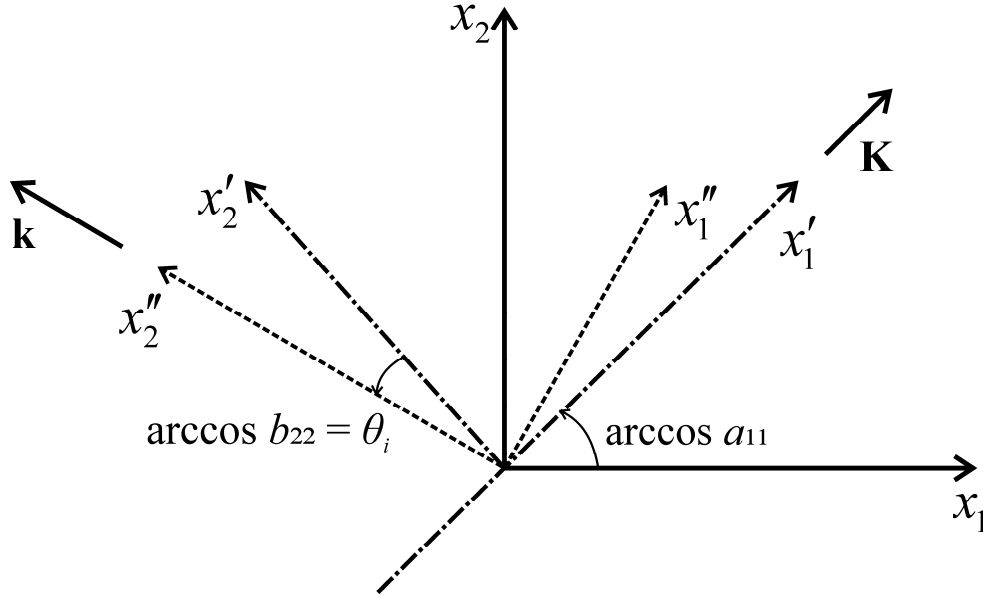


Рис. 9.1. Используемые преобразования координат. \mathbf{K} и \mathbf{k} – соответственно волновые векторы упругой и световой волн

Произведя в (9.3), (9.4) суммирование по повторяющимся индексам, с учетом сделанных замечаний относительно взаимной ориентации координатных осей, в первом случае получаем

$$p''_{2111} = p''_{31} = -\frac{1}{2}(p_{11} - p_{12})\sin 2\theta_i \quad (9.5)$$

для продольных упругих волн и

$$p''_{2121} = p''_{33} = p_{33} \cos 2\theta_i \quad (9.6)$$

для поперечных упругих волн.

Во втором случае получаем

$$p_{31}'' = -p_{33} \sin 2\theta_i \quad (9.7)$$

для продольных волн и

$$p_{33}'' = -\frac{1}{2} p_{33} \sin 2\theta_i + \frac{1}{2} [(p_{11} - p_{12}) + p_{33}] \cos 2\theta_i \quad (9.8)$$

для сдвиговых волн.

Компоненты матрицы упругооптических коэффициентов p_{11} , p_{12} , p_{33} в кристаллофизических координатах для исследуемых графенов были рассчитаны нами ранее и представлены в разд. 8.

На рис. 9.2, 9.3 показаны результаты расчетов по формулам (9.5)–(9.8). Чтобы ими воспользоваться для конкретных частот и типов упругих волн и длин волн падающего света, нужно рассчитать соответствующие углы Брэгга по формуле (9.1), используя данные табл. 9.1, 9.2. Результаты такого расчета представлены в табл. 9.3.

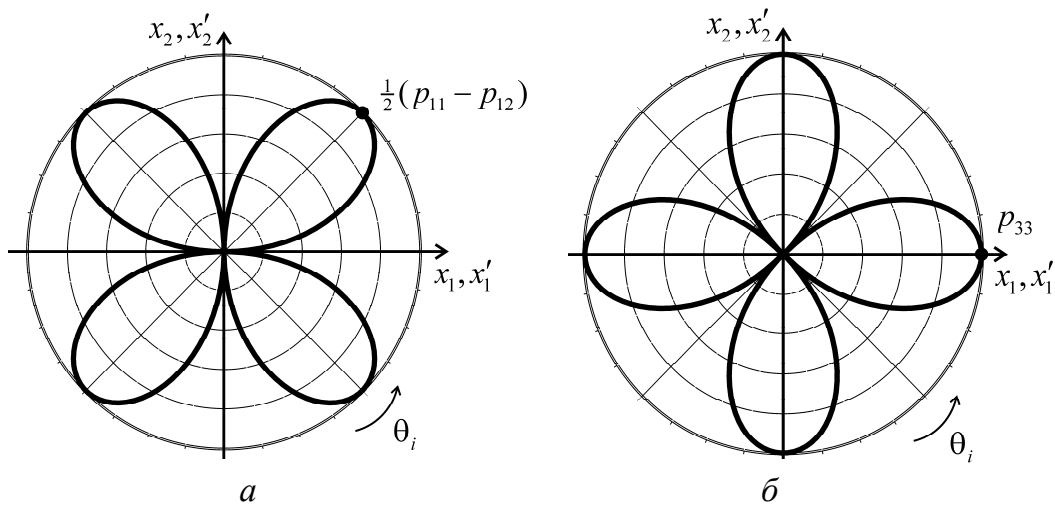


Рис. 9.2. Диаграммы эффективных упругооптических постоянных для продольных (а) и поперечных (б) упругих волн, распространяющихся в графене в направлении x_1'

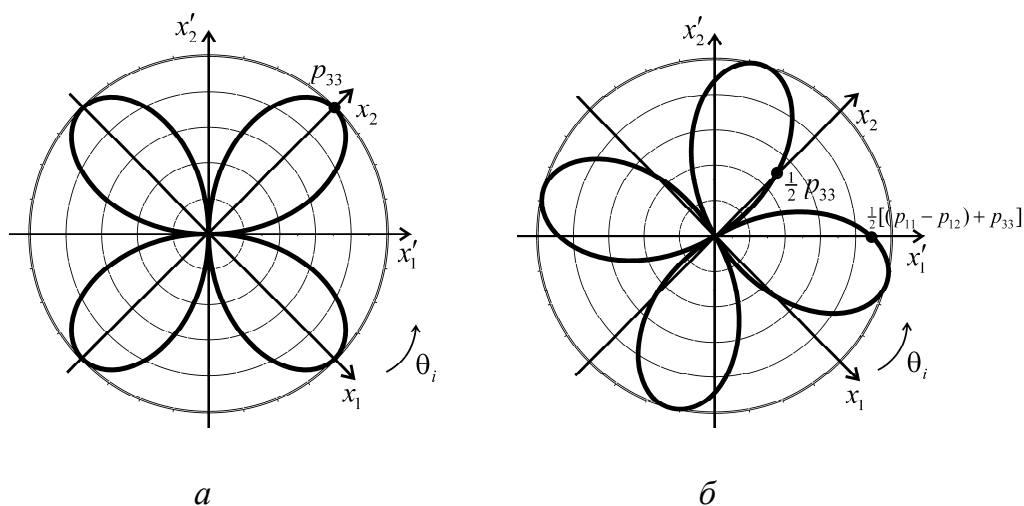


Рис. 9.3. Диаграммы эффективных упругооптических постоянных для продольных (а) и поперечных (б) упругих волн, распространяющихся в октаграфене в направлении x_1'

Таблица 9.3

Значения угла Брэгга θ_B (в градусах) для исследуемых условий дифракции света на продольных (L) и поперечных (T) упругих волнах частотой $f = 100$ ГГц в графенах

λ_0 , нм	(C) ₆		(C) ₆₃₍₁₂₎		(C) ₆₆₄		(C) ₄₄	
	L	T	L	T	L	T	L	T
405	19,8	25,4	75,7	> 90°	32,5	42,8	39,9	> 90°
502	24,1	31,2	—	—	43,6	60,7	24,3	71,6
690	27,5	35,8	—	—	60,3	> 90°	> 90°	> 90°
1060	34,5	45,9	> 90°	> 90°	44,7	62,8	—	—

Примечание: прочерк в ячейках означает, что в данной части спектра материал непрозрачен.

К сожалению, не все позиции, отраженные в табл. 9.3, могут быть реализованы на практике. Некоторые из них соответствуют непрозрачным для данного материала участкам спектра электромагнитных волн. Другие не могут быть реализованы из-за того, что соответ-

ствующий угол Брэгга превышает 90°. Третьи характеризуются близкими к нулю значениями упругооптических коэффициентов (см. разд. 8).

Для оставшихся реализуемых случаев в табл. 9.4–9.9 представлены расчеты параметров, характеризующих эффективность акустооптического взаимодействия в исследуемых типах графенов. Наряду с эффективными упругооптическими постоянными p_{eff} , вычисляемыми по формулам (9.5)–(9.8), в них представлены значения коэффициентов акустооптического качества $M_1^{(2)}$, $M_2^{(2)}$, $M_3^{(2)}$, обычно используемые при оценке эффективности акустооптического взаимодействия:

$$M_1^{(2)} = \frac{n_0^7 p_{eff}^2}{\rho_2 v_s^2}, \quad M_2^{(2)} = \frac{n_0^6 p_{eff}^2}{\rho_2 v_s^3}, \quad M_3^{(2)} = \frac{n_0^7 p_{eff}^2}{\rho_2 v_s^2}.$$

Таблица 9.4

Значения показателей преломления n_0 , эффективных упругооптических постоянных p_{eff} и коэффициентов качества $M_1^{(2)}$, $M_2^{(2)}$, $M_3^{(2)}$, описывающих брэгговскую дифракцию света на продольных упругих волнах частотой 100 ГГц в графене (C)₆

λ_0 , нм	n_0	p_{eff}	$M_1^{(2)}$, м·с/кг	$M_2^{(2)}$, 10^{-10} с ³ /(м·кг)	$M_3^{(2)}$, 10^{-5} с ² /кг
405	1,6	–0,0089	0,15	0,67	0,40
520	1,7	–0,0101	0,30	1,27	0,80
690	2,0	–0,0090	0,73	2,61	1,95
1060	2,5	–0,0075	2,42	6,91	6,47

Таблица 9.5

То же для поперечных упругих волн в графене (C)₆

λ_0 , нм	n_0	p_{eff}	$M_1^{(2)}$, м·с/кг	$M_2^{(2)}$, 10^{-10} с ³ /(м·кг)	$M_3^{(2)}$, 10^{-5} с ² /кг
405	1,6	0,0108	0,28	2,01	0,95
520	1,7	0,0122	0,55	3,69	1,86
690	2,0	0,0104	1,23	7,08	4,17
1060	2,5	0,0080	3,48	16,01	11,8

Значения показателя преломления света n_0 взяты из разд. 5, 8, а двумерной плотности ρ_2 – из [23, 108]. Верхние индексы «(2)» показывают, что эти коэффициенты качества относятся к 2D кристаллам, поэтому их размерности отличаются от размерностей соответствующих 3D аналогов.

Таблица 9.6

То же для продольных упругих волн в додекагексатетраграфене (C)₆₆₄

λ_0 , нм	n_0	p_{eff}	$M_1^{(2)}$, м·с/кг	$M_2^{(2)}$, 10^{-10} с ³ /(м·кг)	$M_3^{(2)}$, 10^{-5} с ² /кг
1060	2,0	−0,0074	0,73	2,57	1,94

Таблица 9.7

То же для поперечных упругих волн в додекагексатетраграфене (C)₆₆₄

λ_0 , нм	n_0	p_{eff}	$M_1^{(2)}$, м·с/кг	$M_2^{(2)}$, 10^{-10} с ³ /(м·кг)	$M_3^{(2)}$, 10^{-5} с ² /кг
1060	2,0	−0,0029	0,15	0,82	0,50

Таблица 9.8

То же для продольных упругих волн, распространяющихся в направлении [11]
в октаграфене (C)₄₄

λ_0 , нм	n_0	P_{eff}	$M_1^{(2)}$, м·с/кг	$M_2^{(2)}$, 10^{-10} с ³ /(м·кг)	$M_3^{(2)}$, 10^{-5} с ² /кг
520	2,0	−0,0159	3,08	15,40	9,75

Таблица 9.9

То же для поперечных упругих волн, распространяющихся в направлении [11]
в октаграфене (C)₄₄

λ_0 , нм	n_0	P_{eff}	$M_1^{(2)}$, м·с/кг	$M_2^{(2)}$, 10^{-10} с ³ /(м·кг)	$M_3^{(2)}$, 10^{-5} с ² /кг
520	2,0	−0,0042	0,50	13,60	3,68

Анализ результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Брэгговский режим дифракции света на упругих волнах в графенах реализуется в диапазоне частот от нескольких десятков до нескольких сотен гигагерц.

2. В отличие от классического графена высшие графены характеризуются наличием в видимой части спектра электромагнитных волн полос непропускания, имеют в ряде случаев близкие к нулю значения упругооптических постоянных, а на приемлемых частотах упругих волн в них зачастую не может быть выполнено условие Брэгга. Эти обстоятельства ограничивают возможности применения высших графенов в планарных наноакустооптических устройствах.

3. На продольных упругих волнах наибольшая эффективность брэгговской дифракции прогнозируется в октаграфене для длины волны падающего света около 520 нм. На поперечных упругих волнах наиболее эффективным оказывается графен и ИК излучение с длиной волны около 1060 нм.

10. Электрооптические свойства

Приложение к графену в плоскости его листа электрического поля напряженности E может вызывать в нем как линейные (пропорциональные E), так и квадратичные (пропорциональные E^2) электрооптические эффекты. Квадратичный электрооптический эффект (эффект Керра) имеет место во всех диэлектриках независимо от их симметрии. Он обусловлен поляризуемостью среды в результате переориентации электронных орбиталей атомов или молекул (в жидкостях) или их деформацией (в твердых телах). Линейный электрооптический эффект (эффект Поккельса) имеет место лишь в нецентросимметричных кристаллах и связан с изменением формы и (или) ориентации оптической индикатрисы под действием постоянного или переменного электрического поля. При этом предполагается, что его частота значительно меньше оптических частот.

Поскольку все рассматриваемые графены сами по себе обладают центром симметрии, то для наблюдения в них эффекта Поккельса, их нужно предварительно «испортить», например, вызвать нецентросимметричность путем атомной перфорации, описанной в разделе 6 при изучении пьезоэлектрических свойств. Далее, так как квадратичный электрооптический эффект всегда значительно слабее линейного эффекта и наблюдается на фоне последнего, то мы ограничимся исследованием лишь эффекта Поккельса в перфорированных графенах, причем лишь в тех, для которых ранее в разделе 8 были исследованы упругооптические свойства.

Уравнение возмущенной под действием электрического поля оптической индикатрисы в таких графенах, имеет вид, совпадающий с (8.2):

$$a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + 2a_{11}a_{12}x_1x_2 = 1, \quad (10.1)$$

где

$$a_{11} = a_1^0 + \Delta a_{11}, \quad a_{22} = a_1^0 + \Delta a_{22}, \quad a_{12} = \Delta a_{12}, \quad a_1^0 = 1/n_0^2.$$

Только в этом случае, согласно уравнению линейного электрооптического эффекта, изменения поляризационных констант

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k \quad (m, n = 1, 2), \quad (10.2)$$

где r_{ijk} – тензор третьего ранга коэффициентов линейного электрооптического эффекта. В матричном виде уравнение (10.2) принимает вид

$$\Delta a_m = r_{mn} E_n \quad (m = 1, 2, 3; n = 1, 2). \quad (10.3)$$

Матрицы коэффициентов линейного электрооптического эффекта (r_{mn}) для перфорированных графенов $(C)_6$, $(C)_{63(12)}$ и $(C)_{664}$, принадлежащих к классу симметрии $3m$, и графена $(C)_{44}$, принадлежащего к классу m , полученные путем редукции соответствующих матриц для 3D кристаллов [36], имеют вид

класс $3m$

класс m ($a_1 = a_2$)

$$\begin{pmatrix} 0 & -r_{22} \\ 0 & r_{22} \\ -r_{22} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} r_{11} & 0 \\ -r_{11} & 0 \\ 0 & -r_{11} \end{pmatrix}.$$

Проведя в (10.3) суммирование по повторяющимся индексам и используя приведенные матрицы, можем переписать (10.1) в виде

$$\left[a_1^0 - r_{22} E_2 \right] x_1^2 + \left[a_1^0 + r_{22} E_2 \right] x_2^2 - 2r_{22} E_1 x_1 x_2 = 1 \quad (10.4)$$

для перфорированных графенов класса $3m$ и

$$\left[a_1^0 + r_{11} E_1 \right] x_1^2 + \left[a_1^0 - r_{11} E_1 \right] x_2^2 + 2r_{11} E_2 x_1 x_2 = 1 \quad (10.5)$$

для перфорированного графена $(C)_{44}$, принадлежащего к классу m .

Из (10.4), (10.5) видно, что электрическое поле, приложенное в направлении x_1 в графенах класса $3m$ и в направлении x_2 в графенах класса m , не вызывает деформации индикатрисы, а лишь поворачивает ее. При отсутствии таких компонент поля эти уравнения принимают канонический вид

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} = 1, \quad (10.6)$$

где показатели преломления света по соответствующим осям записываются в виде

$$n_1 = \frac{1}{\sqrt{a_1^0 - r_{22} E_2}}, \quad n_2 = \frac{1}{\sqrt{a_1^0 + r_{22} E_2}} \quad (10.7)$$

для кристаллов класса $3m$ и

$$n_1 = \frac{1}{\sqrt{a_1^0 + r_{11} E_2}}, \quad n_2 = \frac{1}{\sqrt{a_1^0 - r_{11} E_2}} \quad (10.8)$$

для кристаллов класса m .

При малых деформациях индикатрисы, когда $r_{ii}E_i \ll a_1^0$,

$$\frac{1}{\sqrt{a_1^0 \pm r_{ii}E_i}} \approx n_0 \left[1 \mp \frac{1}{2} n_0^2 r_{ii} E_i \right],$$

и величина изменения показателя преломления в плоскости графенового листа

$$\Delta n = n_0^3 r_{ii} E_i, \quad (10.9)$$

где $i = 2$ для $3m$ и $i = 1$ для m .

С другой стороны, как было показано в разделе 8, изменение показателя преломления может быть выражено через деформации элементарной ячейки:

$$\Delta n = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0} \frac{c_{11} - c_{12}}{c_{11} + c_{12}} r_1, \quad (10.10)$$

где c_{11}, c_{12}, r_1 - соответствующие компоненты матриц упругих жесткостей и вектора деформации. Последний может быть выражен через компоненты вектора напряженности электрического поля из уравнения пьезоэффекта, которым, безусловно, обладают рассматриваемые перфорированные кристаллы:

$$r_1 = -d_{22}E_2 \quad (10.11)$$

для кристаллов класса $3m$ и

$$r_1 = d_{11}E_1 \quad (10.12)$$

для кристаллов класса m .

Подставляя (10.11), (10.12) в (10.10) и используя (10.9), находим независимые компоненты матриц линейного электрооптического эффекта для кристаллов рассматриваемых классов симметрии.

Класс $3m$:

$$r_{22} = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0} \frac{1 - c_{11}/c_{12}}{1 + c_{11}/c_{12}} d_{22}, \quad (10.13)$$

Класс m :

$$r_{11} = \frac{n_0^2 - 1}{2n_0} \frac{1 - c_{11}/c_{12}}{1 + c_{11}/c_{12}} d_{11}. \quad (10.14)$$

В табл. 10.1 приведены результаты расчетов по формулам (10.13), (10.14) указанных коэффициентов для рассматриваемых перфорированных графенов с использованием ранее проведенных вычислений для входящих в эти формулы параметров из разделов 2, 5, 6.

Таблица 10.1

Расчетные значения коэффициентов линейного электрооптического эффекта для перфорированных графенов

λ_0 , нм	r_{ii} , 10^{-14} Кл/Н	(C) ₆	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₄₄
405	r_{22}	6,21	~ 0	~ 0	~ 0
	r_{11}	—	—	—	~ 0
520	r_{22}	6,23	—	~ 0	
	r_{11}	—	—	—	9,83
690	r_{22}	6,15	—	~ 0	~ 0
	r_{11}	—	—	—	~ 0
1060	r_{22}	5,49	15,27	6,05	—
	r_{11}	—	—	—	—

Как видно из табл. 10.1, из-за окон непрозрачности и близости к единице показателя преломления света в отдельных частях частотного диапазона коэффициенты линейного электрооптического эффекта в рассматриваемых материалах либо близки к нулю, либо этот эффект вообще не наблюдается. В тех же случаях, когда этот эффект присутствует, он весьма слаб. Для сравнения: в одном из распространенных электрооптических материалов ниобате лития (LiNbO_3) $r_{22} = 6,7 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н на длине световой волны $\lambda_0 = 633$ нм [48], т. е. на два порядка выше.

Таким образом, практическое применение эффекта Поккельса в перфорированных графенах не представляет собой каких-либо перспектив. Электрооптические модуляторы на их основе не могут быть реализованы из-за отсутствия двойного лучепреломления в данных материалах. В качестве устройств, изменяющих показатель преломления при наложении электрического поля, например в дефлекторах света, они не эффективны, так как даже при почти пробойных значениях поля порядка 10^6 В/м достигается $\Delta n \sim 10^{-6}$.

11. Теплоемкость и теплопроводность

Графены и углеродные нанотрубки рассматриваются в настоящее время как перспективные материалы для наноэлектроники. Для того, чтобы создавать на их основе эффективные устройства обработки сигналов, необходимо, кроме механических и электрических характеристик, знать и теплопроводящие свойства. Уже в первых работах, посвященных этой тематике, была предсказана исключительно высокая теплопроводность углеродных нанотрубок, на порядок превышающая теплопроводность алмаза [112]. Дальнейшие исследования дали противоречивые результаты (см., например, обзор в работе [113]). Моделирование различными методами молекулярной динамики приводит к значениям коэффициента теплопроводности от нескольких сотен до 6600 Вт/(м·К). Другие теоретические модели приводят к результатам в диапазоне от нескольких десятков до 9500 Вт/(м·К) при комнатной температуре. Существенно различаются и результаты экспериментальных измерений теплопроводности: от 2000 Вт/(м·К) до 10000 Вт/(м·К) [114, 115].

Считается, что причиной таких расхождений является существование в графене и нанотрубках различных типов колебаний: продольных, поперечных, изгибных и торсионных (в нанотрубках), которые по-разному проявляют себя при различных значениях их размеров и температуры. На наш взгляд, главная причина здесь в другом. Для однослойных нанотрубок, равно как и для 2D листов, понятие «толщина» становится неопределенным. Поэтому некорректными становятся и привычные представления о диффузии, электропроводности и теплопроводности таких объектов как о плотностях (на единицу площади поперечного сечения) потоков концентрации, заряда и теплоты, пропорциональных градиентам соответствующих термодинамических потенциалов. Неправомочно также переносить на ука-

занные объекты трехмерные представления о модуле Юнга и коэффициенте Пуассона [34], лежащие в основе моделирования упругих свойств рассматриваемых объектов и определяемых ими теплоемкостей и, следовательно, теплопроводностей.

Более корректным представляется введение в рассмотрение поверхностной теплопроводности 2D кристаллов и нанотрубок, определяемой уравнением

$$\frac{dQ}{Wdt} = -\kappa_2 \frac{dT}{dx}, \quad (11.1)$$

где dQ/Wdt – поток тепла на единицу длины поперечной границы листа (в случае нанотрубки – длина окружности ее поперечного сечения), dT/dx – одномерный градиент температуры, κ_2 – коэффициент двумерной теплопроводности, измеряемой в ваттах на кельвин ($[\kappa_2] = 1 \text{ Вт/К}$).

Для планарных листов и нанотрубок, длина L_0 которых не превышает длины свободного пролета фонона L_b (длины баллистичности), из кинетических представлений несложно вывести связь κ_2 с удельной теплоемкостью c_V :

$$\kappa_2 = \rho_2 v c_V L_0, \quad (11.2)$$

где ρ_2 – двумерная плотность материала, v – скорость распространения в нем упругих волн. Формула (11.2) аналогична по своей природе соответствующему выражению для объемной теплопроводности из [113], где фигурирует объемная плотность. Она может быть представлена в следующем виде:

$$\kappa_2 = \frac{L_0 C_2}{s_2 \mu} \left(\frac{1}{v_L^2} + \frac{1}{v_T^2} \right)^{-1/2}, \quad (11.3)$$

где C_2 – молярная двумерная теплоемкость графенового листа или нанотрубки, μ – молярная (атомная) масса (для углерода $\mu = 0,012$ кг/моль, а s_2 , v_L и v_T – соответственно удельная поверхность ($s_2 = \rho_2^{-1}$), и скорости распространения продольных и поперечных упругих волн, определенные ранее [16, 23] для графенов.

Задача построения квантовой теории теплоемкости двумерных кристаллов решена в [116] и приводит к следующей зависимости C_2 от температуры T :

$$C_2 = 4R \left[3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \frac{\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right] \approx \begin{cases} 2R, & T \gg \Theta_D, \\ 28,9R \frac{T^2}{\Theta_D^2}, & T \ll \Theta_D. \end{cases} \quad (11.4)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, Θ_D – температура Дебая. В свою очередь, $\Theta_D = \hbar \omega_m / k$, где \hbar – приведенная постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, а ω_m – максимальная частота фононов. Последняя может быть получена [116] путем приравнивания полного числа осцилляторов на площади S структуры числу их степеней свободы, равному $2N$, где N – число осцилляторов (атомов). В случае m атомов на супрарчейку

$$\omega_m = \sqrt{8\pi \frac{N}{mS(1/v_L^2 + 1/v_T^2)}}. \quad (11.5)$$

С учетом (11.5) температура Дебая

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \sqrt{8\pi \frac{n_2}{m(1/v_L^2 + 1/v_T^2)}}. \quad (11.6)$$

где $n_2 = N / S$ – поверхностная плотность атомов, которая может быть найдена как

$$n_2 = \frac{\rho_2 N_A}{\mu} = \frac{N_A}{s_2 \mu}. \quad (11.7)$$

Здесь N_A – число Авогадро.

Выражения (11.3), (11.4), (11.6), (11.7) в совокупности описывают температурную зависимость поверхностной теплопроводности графенов и углеродных нанотрубок большого диаметра в баллистическом режиме. Длина баллистичности L_b определяется, в основном, столкновением фононов с электронами и может быть найдена из закона сохранения энергии в виде

$$L_b = \tau_s \sqrt{2 \frac{\hbar \omega_m}{m^*}}, \quad (11.8)$$

где τ_s – время спонтанного испускания фононов ($\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ с для оптических фононов и $\sim 10^{-13}$ с для акустических фононов [117]), m^* – эффективная масса электрона. При m атомах на супралачейку в плоской кристаллической решетке имеется 2 акустические ветви колебаний (соответственно для продольных и поперечных упругих волн) и $2(n-1)$ оптических ветвей колебаний. В модели Дебая опти-

ческие фононы дают незначительный вклад в теплоемкость кристаллов. Их учет становится более адекватным в модели теплоемкости Эйнштейна, в которой частота фононов считается независимой от волнового числа. Однако теория Эйнштейна лучше, чем теория Дебая, описывает теплоемкость твердых тел при низких температурах. Мы же здесь имеем в виду температуры, близкие к комнатным, и по этой причине игнорируем вклад в теплоемкость оптических фононов. По этой же причине мы пренебрегаем также вкладом теплоемкости электронного газа.

Данные для проводимых расчетов представлены в таблице 11.1. При этом s_2, v_L, v_T брались из работы [23]. Вследствие малой акустической анизотропии структуры (C)₄₄ в качестве скоростей распространения продольных и поперечных упругих волн в выражения (11.5), (11.6) подставлялись их средние значения. Следует отметить, что для нанотрубок упругие характеристики планарных супракристаллических листов корректно применять лишь в случае трубок достаточно большого диаметра ($D \gg 0,17$ нм), когда атомы, находящиеся на противоположных по диаметру сторонах трубки не взаимодействуют между собой.

На рис. 11.1, 11.2 представлены результаты численного расчета температурных зависимостей поверхностной теплоемкости и поверхностной теплопроводности рассматриваемых графеновых структур, длина которых не превышает их баллистической длины. Как следует из формулы (11.3), рис. 11.1 и таблицы 11.1, величина теплопроводности структуры при ее фиксированной длине определяется значениями трех параметров: теплоемкости, удельной поверхности и скорости распространения упругих волн. При $T \geq \Theta_D$ теплоемкость уже не влияет на ее теплопроводность. Для образцов длиной $L_0 \geq L_b$ теплопроводность перестает возрастать и с увеличением длины.

Таблица 11.1

Параметры, используемые для расчета теплопроводящих свойств графенов [78]

Параметр	(C) ₆	(C) ₄₄	(C) ₆₃₍₆₎	(C) ₆₃₍₁₂₎	(C) ₆₆₄	(C) ₆₃₄
$s_2, 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$	2,63	2,99	4,01	5,79	3,94	5,09
$v_L, 10^3 \text{ м/с}$	37,4	31,3 – 31,9	6,30	20,9	37,7	7,30
$v_T, 10^3 \text{ м/с}$	29,5	13,0 – 14,3	5,00	16,5	29,8	5,80
m	2	4	3	6	12	6
$n_2, 10^{19} \text{ м}^{-2}$	1,91	1,68	1,25	0,87	1,27	0,99
$\omega_m, 10^{13} \text{ с}^{-1}$	35,97	12,91	4,01	7,82	12,04	2,93
$\Theta_D, \text{ К}$	2750	986	306	597	920	224
$L_b, \text{ нм}$	28,8	17,3	9,6	13,4	16,7	8,2

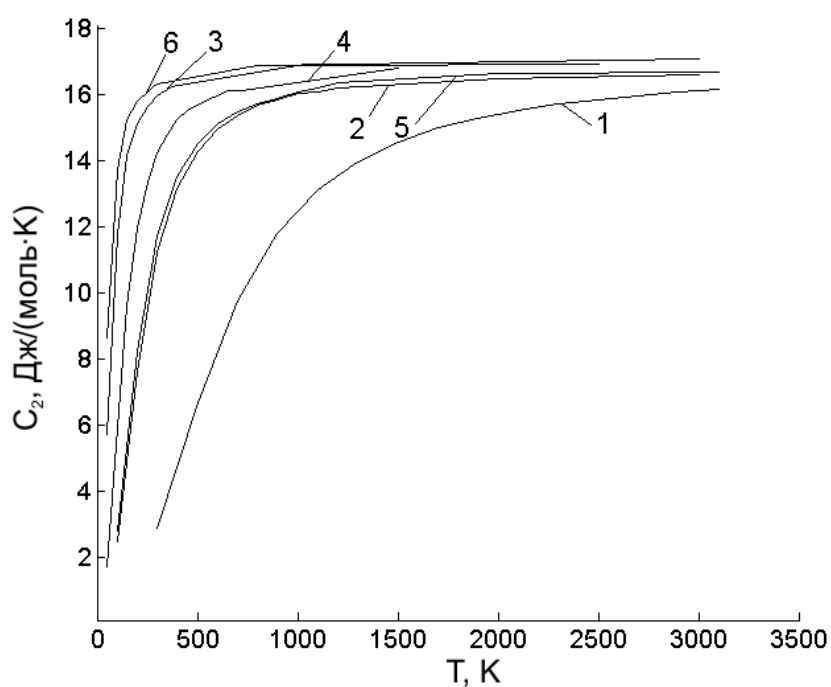


Рис. 11.1. Температурные зависимости молярной теплоемкости различных графенов:
1 – (C)₆, 2 – (C)₄₄, 3 – (C)₆₃₍₆₎, 4 – (C)₆₃₍₁₂₎, 5 – (C)₆₆₄, 6 – (C)₆₃₄ [78]

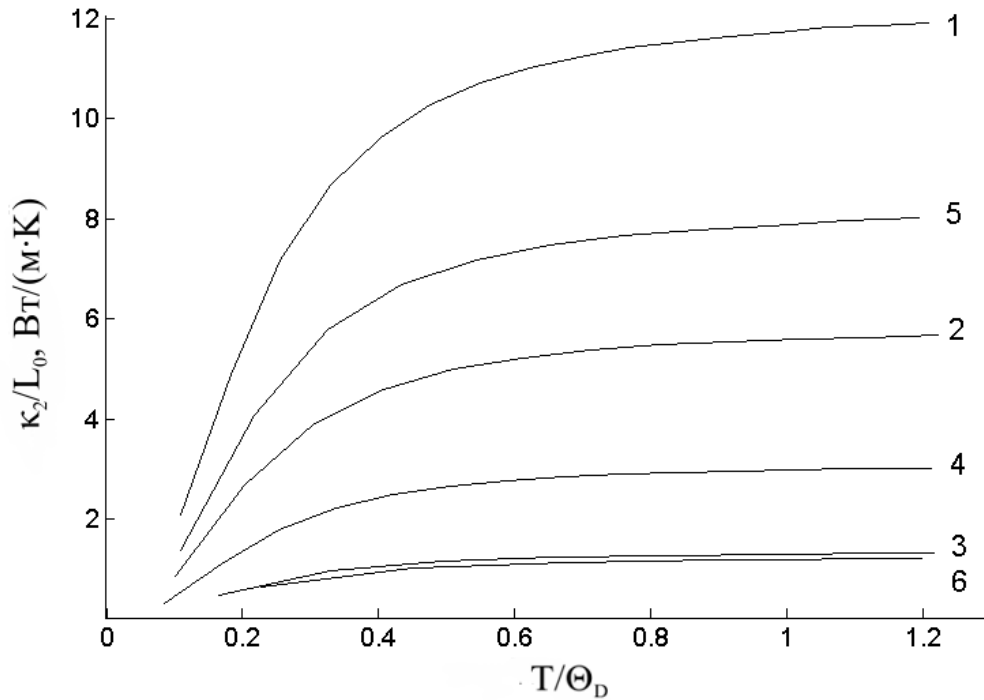


Рис. 11.2. Температурные зависимости двумерной теплопроводности на единицу длины различных графеновых структур: 1 – $(C)_6$, 2 – $(C)_{44}$, 3 – $(C)_{63(6)}$, 4 – $(C)_{63(12)}$, 5 – $(C)_{664}$, 6 – $(C)_{634}$ [78]

Отметим, что использованные нами данные для времени спонтанного испускания фононов приведены для комнатной температуры. С увеличением температуры вероятность рассеяния фононов увеличивается, длина баллистичности уменьшается, и теплопроводность падает.

Из рис. 11.2 видно, что высшие графены по теплопроводности сильно уступают графену $(C)_6$, особенно структуры $(C)_{63(6)}$ и $(C)_{634}$ с sp^3 -гибридизацией атомов углерода. Это связано с их худшими, по сравнению с другими графенами, упругими свойствами [16].

Для графеновых структур длиной $L_0 \sim 30$ нм при $T = 300$ К из рис. 11.2 получается $\kappa_2 = 6,0 \cdot 10^{-8}$ Вт/м. Если в качестве условной толщины таких структур принять расстояние между соседними слоями в графите (0,34 нм), то эквивалентная объемная теплопроводность получается равной 176 Вт/(м·К). В работе [118] приводится экспери-

ментально измеренное значение теплопроводности стопки однослойных нанотрубок длиной 30 нм при $T = 300$ К, равное 200 Вт/(м·К) и отмечается, что это близко к теплопроводности графита вдоль базисной плоскости.

Это можно было бы считать подтверждением достоверности построенной модели теплопроводности, если бы в экспериментальных данных по теплопроводности графена и графеновых нанотрубках не было столь больших расхождений. Например, в одной из последних работ [119] для теплопроводности «подвешенного» графена с использованием рамановской спектроскопии при комнатной температуре получено значение 1800 Вт/(м·К). Таким образом, для окончательного решения вопроса о теплопроводности графена и углеродных нанотрубок нужны экспериментальные исследования именно их поверхностной теплопроводности.

Из табл. 11.1 видно, что температура Дебая в графеновых наномаллотропах с sp^2 -гибридизацией значительно выше комнатной. В sp^3 -наноаллотропах она близка к комнатной температуре или даже меньше ее. Согласно описанной выше полуквантовой теории теплоемкости графенов, в которой теплоемкость рассчитывается по квантовой теории, а коэффициент теплопроводности находится из классических кинетических представлений по формуле (11.2), при температурах ниже температуры Дебая он должен быть пропорционален квадрату температуры. Эта параболическая температурная зависимость вытекает из формул (11.2), (11.4).

Однако при низких температурах кинетика электрон-фононного взаимодействия существенно отличается от классических представлений. В частности, фононы, переносящие тепло, распространяются по так называемым каналам теплопроводности, представляющим собой одномерные квантовые проводники, а тепловой поток является квантованным. Ниже приводится разработанная нами [120] квантовая

теория теплопроводности планарных и нанотубулярных структур, основанная на модели Ландауэра [121] баллистического транспорта электронов. Теплопроводность таких структур при температурах ниже дебаевской определяется, в основном, фононами. Тепловой поток в 1D фоновой системе, которая представляет собой квантовый провод, расположенный между горячим и холодным тепловыми резервуарами, при таком подходе описывается потоком энергии Ландауэра [122–125]:

$$J_{ph} = \sum_m \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi} \hbar \omega_m(k) v_m(k) [\eta(\omega_m, T_{hot}) - \eta(\omega_m, T_{cold})] \zeta_m(k), \quad (11.9)$$

где m – фоновая мода, k – волновое число, $\hbar \omega_m(k)$ – энергия фонона, $v_m(k) = d\omega_m(k)/dk$ – групповая скорость фонона, $\eta(\omega_m, T_\alpha) = [\exp(\hbar \omega_m / k_B T_\alpha) - 1]^{-1}$ – распределение Бозе – Эйнштейна для фононов в тепловых резервуарах, T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана, $\zeta_m(k)$ – коэффициент передачи между системой и тепловыми резервуарами.

Переходя в (11.9) к переменной интегрирования ω_m , можно получить [125]:

$$J_{ph} = \sum_m \int_{\omega_m^{\min}}^{\omega_m^{\max}} \frac{d\omega_m}{2\pi} \hbar \omega_m [\eta(\omega_m, T_{hot}) - \eta(\omega_m, T_{cold})] \zeta_m(\omega_m), \quad (11.10)$$

где ω_m^{\min} и ω_m^{\max} – минимальная и максимальная частоты колебаний фононов. В приближении линейного отклика ($\Delta T \ll T$) и адиабатического контакта между системой и тепловыми резервуарами

($\zeta_m(\omega_m)=1$) коэффициент теплопроводности на единицу длины провода равен [124, 125]

$$G_{ph} = \frac{J_{ph}}{\Delta T} = \frac{k_B^2 T}{h} \sum_m \int_{x_m^{\min}}^{x_m^{\max}} dx \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2}, \quad (11.11)$$

где $x = \hbar \omega / (k_B T)$.

Выполняя в (11.11) интегрирование, можно получить аналитическое выражение для G_{ph} , применимое к различным 1D фоновым системам [125]:

$$G_{ph}^\alpha = \frac{2k_B^2 T}{h} \sum_m \left[\phi(2, \exp(-x_m^\alpha)) + x_m^\alpha \phi(1, \exp(-x_m^\alpha)) + \frac{(x_m^\alpha)^2}{2} \eta(x_m^\alpha) \right]. \quad (11.12)$$

Здесь $\alpha = (\min, \max)$, $\phi(z, s) = \sum_{n=1}^{\infty} (s^n / n^z)$ – функция Аппеля, $x_m^\alpha = \hbar \omega_m^\alpha / (k_B T)$. При $\omega_m^{\min} = 0$ из (11.12) получается универсальный квант теплопроводности [122, 124, 125]:

$$G_0 = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3h}. \quad (11.13)$$

Выражение (11.13) описывает теплопроводность одного фонованого канала. Для определения теплопроводности графенового листа его нужно умножить на число фоновых каналов теплопроводности в сечении листа, перпендикулярном тепловому потоку M_{ph} :

$$G = G_0 M_{ph}. \quad (11.14)$$

Для одномерного поперечного сечения ширины W число таких фононных каналов равно [126]

$$M_{ph} = W \left(\frac{\omega}{\pi v_L} \right), \quad (11.15)$$

где ω – максимальная частота фононов, v_L – скорость распространения упругих волн в направлении теплового потока (см. табл. 11.1).

Формула (11.15) записана в приближении равномерного распределения теплового потока по фононным каналам. В действительности, из-за дисперсионных свойств, разные фононные моды дают различный вклад в теплопроводность, причем этот вклад зависит от температуры [125]. Кроме того, число фононных каналов возрастает с увеличением температуры. Поэтому формула (11.14) дает верхний предел для теплопроводности.

В баллистическом режиме, когда средняя длина свободного пробега фононов намного больше длины графенового листа L , коэффициент теплопроводности можно вычислить по формуле

$$\kappa = G \frac{L}{S}, \quad (11.16)$$

где S – площадь поперечного сечения, перпендикулярного тепловому потоку [127]. Она может быть вычислена по формуле $S = W \cdot \delta$, где $\delta = 0,34$ нм – расстояние между слоями в графите.

На рис. 11.3 представлены результаты численного расчета температурных зависимостей коэффициента объемной теплопроводности различных графенов для образцов шириной и длиной 1,5 мкм.

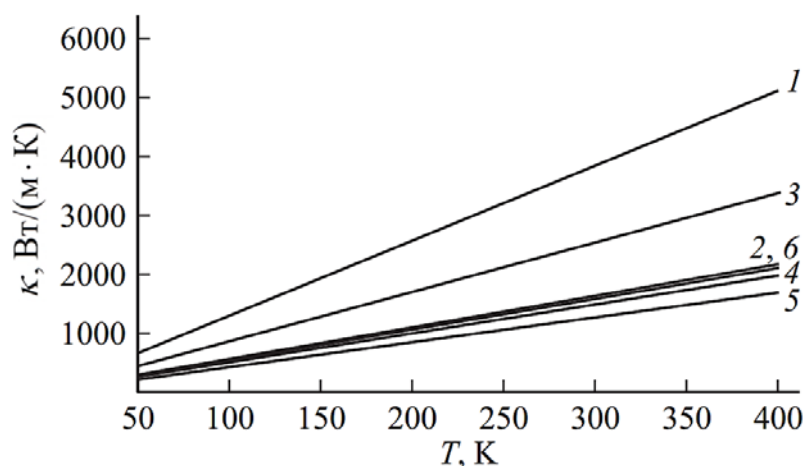


Рис. 11.3. Температурные зависимости коэффициента объемной теплопроводности графенов: 1 – $(C)_6$, 2 – $(C)_{44}$, 3 – $(C)_{63(6)}$, 4 – $(C)_{63(12)}$, 5 – $(C)_{664}$, 6 – $(C)_{634}$

Из рис. 11.3 видно, что высшие графены по теплопроводности значительно уступают графену $(C)_6$. Это связано с тем, что последний обладает большим числом каналов фононной проводимости при данной ширине образца, так как это определяется упругими свойствами структуры, которые у него выше.

Расчеты по формулам (11.14)–(11.16) для образца графена $(C)_6$ шириной и длиной 1,5 мкм при температуре $T = 300$ К дают $\kappa = 3830$ Вт/(м·К). Для образцов, ширина которых 1,0 и 3,0 мкм при комнатной температуре соответственно получаются значения 2560 Вт/(м·К) и 7670 Вт/(м·К). В работах [127, 128] для подвешенного образца классического графена шириной 3 мкм экспериментально измеренное значение коэффициента теплопроводности лежит в интервале 4840–5300 Вт/(м·К). Полученные нами значения близки к этим данным, хотя и несколько превышают их. Однако, как отмечалось выше, формула (11.16) дает верхний предел для коэффициента теплопроводности (в баллистическом режиме). Кроме того, при ее выводе не учитывалась зависимость числа фононных мод от температуры и дисперсия фононов.

12. Электропроводность

Классический графен $(C)_6$, ввиду высокой электропроводности и подвижности в нем носителей заряда, является перспективным материалом для новых нанoeлектронных устройств [129, 130]. В чистых образцах такого графена подвижность носителей заряда при комнатной температуре достигает $200000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [106]. Как было показано в разделе, из электропроводящих графенов, обладающих sp^2 -гибридизацией атомных орбиталей, $(C)_{44}$ и $(C)_{63(12)}$ обладают нулевой шириной запрещенной зоны и принадлежат к полуметаллам, а $(C)_{664}$ является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $0,33 \text{ эВ}$.

Следует отметить принципиальное различие в природе электропроводности полупроводников и полуметаллов. В полупроводниках сопротивление электрическому току обусловлено рассеянием электронов и дырок на фононах. Поэтому их электропроводность пропорциональна концентрации носителей заряда и их подвижности, а соответствующее джоулево тепло выделяется во всем образце. В полуметаллах тепло выделяется только в контактах, а соответствующие сопротивление и проводимость оказываются квантованными из-за дискретного энергетического спектра носителей заряда и зависящими от числа каналов проводимости.

В соответствии с этим ниже мы рассмотрим две различные модели электропроводности. Для полупроводниковых графенов построим модель, аналогичную теории электропроводности 3D материалов. Для полуметаллических графенов построим модель электропроводности, основанную на подходе Ландауэра для баллистического транспорта носителей заряда, которой мы уже пользовались при исследовании теплопроводности графенов в разделе 11.

Начнем с полупроводниковых графенов. Пусть отдельный носитель заряда (электрон или дырка) переносит заряд dq за время dt че-

рез границу длины W , перпендикулярную направлению транспорта x . Уравнение электропроводности для двумерного случая можно записать в следующем виде [131]:

$$dq = -\sigma_2 \frac{d\varphi}{dx} W dt, \quad (12.1)$$

где φ – потенциал приложенного электрического поля, σ_2 – коэффициент двумерной электропроводности, равный

$$\sigma_2 = \frac{n_2 e^2 \langle \lambda \rangle}{2m^* \langle v \rangle}. \quad (12.2)$$

Здесь n_2 – двумерная концентрация носителей заряда, e – элементарный заряд, $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега носителей заряда, их эффективная масса, $\langle v \rangle$ – эффективная масса носителей, для двумерной среды определяемая выражением [132]:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m^*}}.$$

Так как $-d\varphi/dx = E$ – напряженность электрического поля, то выражение (12.1) представляет собой закон Ома в дифференциальной форме для плотности поверхностного тока

$$\frac{dq}{W dt} = j_2 = \sigma_2 E. \quad (12.3)$$

Выражение (12.2) для коэффициента поверхностной электропроводности σ_2 по своему виду совпадает с соответствующим выра-

жением для коэффициента объемной электропроводности с той разницей, что вместо объемной концентрации носителей заряда здесь присутствует их поверхностная концентрация. Следовательно, единица измерения коэффициента поверхностной электропроводности $[\sigma_2] = 1 \text{ Ом}^{-1}$.

С другой стороны, $j_2 = en_2 \langle u \rangle$, где $\langle u \rangle$ – средняя скорость дрейфа носителей заряда, причем $\langle u \rangle = \mu E$, где μ – их подвижность. Следовательно, двумерная электропроводность полупроводниковых графенов может быть представлена в виде

$$\sigma_2 = en_{2i}(\mu_n + \mu_p), \quad (12.4)$$

где μ_n и μ_p – соответственно подвижности электронов и дырок, а двумерная концентрация свободных носителей заряда

$$n_{2i} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left[-\frac{E_g}{2k_B T}\right]. \quad (12.5)$$

В выражении (12.5) N_c и N_v – соответственно эффективные числа состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, E_g – ширина запрещенной зоны. В свою очередь [133],

$$N_c = \frac{4\pi m_n^* k_B T}{h^2}, \quad N_v = \frac{4\pi m_p^* k_B T}{h^2}, \quad (12.6)$$

где m_n^* и m_p^* – соответственно эффективные массы электрона и дырки, а h – постоянная Планка.

Подвижности электронов и дырок могут быть выражены через среднее время их свободного пробега $\langle \tau \rangle$:

$$\mu_n = \frac{e}{m_n^*} \langle \tau \rangle, \quad \mu_p = \frac{e}{m_p^*} \langle \tau \rangle. \quad (12.7)$$

Поскольку при столкновениях электронов и дырок с кристаллической решеткой рождаются фононы, то за $\langle \tau \rangle$ можно принять время спонтанного рождения фононов.

Следует иметь в виду, что электропроводность, подвижность и эффективная масса носителей заряда являются, в общем случае, тензорами. В частности, тензор обратной эффективной массы имеет вид [132]

$$(m^*)^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial p_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_x \partial p_y} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial p_y \partial p_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_y^2} \end{bmatrix}, \quad (12.8)$$

где p_x и p_y – компоненты вектора импульса соответствующего носителя заряда (электрона или дырки) в кристаллофизической системе координат, причем $p = \hbar k$, где, в свою очередь, \hbar – приведенная постоянная Планка, а k – волновое число.

Для нахождения двумерного коэффициента электропроводности полупроводникового графена (C)₆₆₄ по формулам (12.4)–(12.8) необходимо вначале рассчитать для него эффективную массу электронов и дырок. Для этого можно воспользоваться строением энергетических зон этого графена (рис. 4.2) и формулой (12.8). Результаты вычисле-

ний дают $m_n^* = 3,7m_e$ и $m_p^* = -3,7m_e$ соответственно, где m_e – масса электрона.

На рис. 12. 1 представлена температурная зависимость σ_2 для (C)₆₆₄.

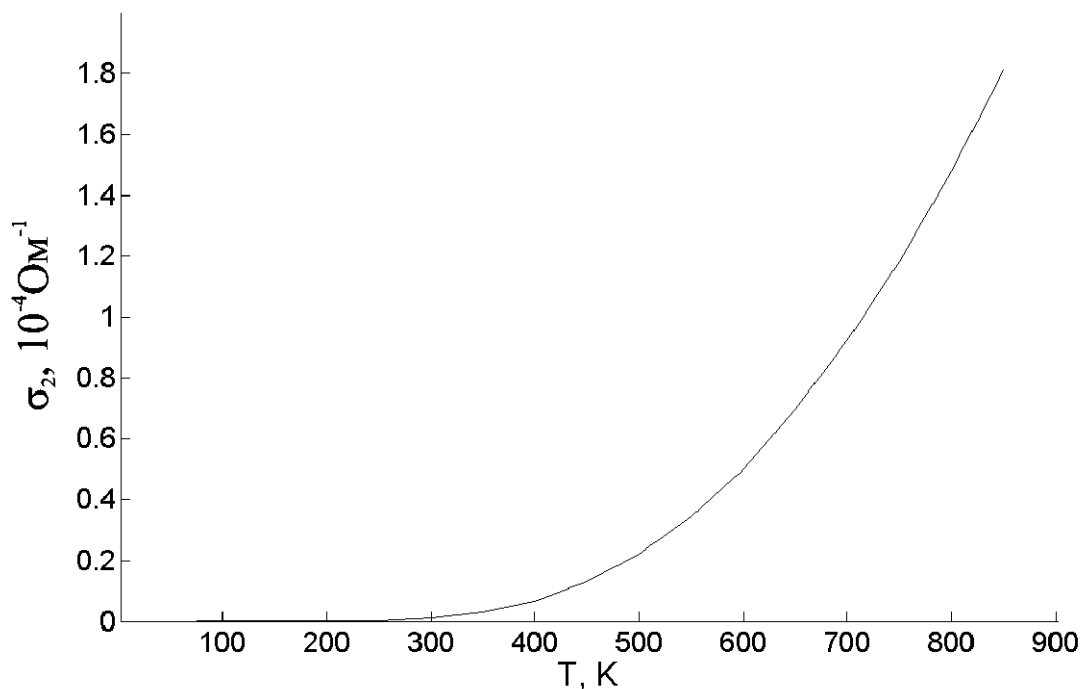


Рис. 12.1. Температурная зависимость коэффициента двумерной электропроводности полупроводникового графена (C)₆₆₄

При комнатной температуре $\sigma_2 = 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$. Если в качестве условной толщины такой структуры принять расстояние между соседними слоями в графите (0,34 нм), то эквивалентный коэффициент объемной электропроводности получается равным $\sigma_3 = 3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Это на несколько порядков больше, чем в типичных полупроводниках, используемых в твердотельной электронике: в германии ($2,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) и в кремнии ($4,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$). Это связано с тем, что ширина запрещенной зоны (C)₆₆₄ значительно меньше, чем у германия

и кремния, а эффективные массы электронов и дырок (по модулю) в разы больше (см. формулы (12.4)–(12.6)).

В случае полуметаллических графенов $(C)_{44}$ и $(C)_{63(12)}$ воспользуемся моделью Ландауэра для баллистического транспорта носителей заряда, которая, как показано в ряде работ, применима для классического графена $(C)_6$ [134, 135].

Рассмотрим проводник длиной L , подключенный к двум электродам: истоку и стоку электронов [134, 135]. Вклад в электрический ток между электродами дают электроны с энергией $\mu_2 < E < \mu_1$, где μ_1 и μ_2 – соответственно электрохимические потенциалы истока и стока. Из-за квантования электронных состояний в направлении, перпендикулярном току, имеется несколько энергетических подзон $E_j(k)$ с одинаковыми значениями волнового числа k . Сила тока I определяется суммой микротоков состояний всех подзон. Состояния, для которых $\mu_2 < E_j < \mu_1$, называются каналами электропроводности. Количество каналов $M(E)$ зависит от энергии, а скорость электронов $v = (\partial E / \partial k) / \hbar$. Суммарный ток равен [134, 135]

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_2}^{\mu_1} [f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2)] M(E) dE = \frac{2e^2}{h} M \frac{\mu_1 - \mu_2}{e}. \quad (12.9)$$

Здесь функция распределения Ферми – Дирака имеет вид

$$f(E - \mu) = \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu) / k_B T]}, \quad (12.10)$$

а величина $(\mu_1 - \mu_2) / e$ имеет смысл разности потенциалов на концах образца.

Из (12.10) следует, что проводимость образца $G = G_0 M$, где $G_0 = 2e^2 / h$ – квант электропроводности. Он вдвое превышает величину, обратную константе фон Клитцинга $R_K = h / e^2$, вследствие двукратного спинового вырождения энергетических состояний электронов.

В баллистическом пределе $G = 2G_0$. При наличии статистического рассеяния электронов на границе с электродами $G = G_0 M\Pi$, где Π – вероятность передачи для каналов от электрода 1 к электроду 2 [134–136].

Закон дисперсии в полуметаллических графенах имеет вид [137]

$$E(\mathbf{k}) = \hbar v_F |\mathbf{k}|, \quad (12.11)$$

где v_F – фермиевская скорость носителей заряда, а $|\mathbf{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ – модуль их волнового вектора в плоскости графенового листа.

В отсутствии примесей и дефектов в условиях термодинамического равновесия рассматриваемые графены характеризуются собственными концентрациями электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, которые для двумерного случая можно записать в виде [137]

$$n_2 = \frac{2}{\pi} \left(\frac{k_B T}{\hbar v_F} \right)^2 F_1(+\eta), \quad (12.12)$$

$$p_2 = \frac{2}{\pi} \left(\frac{k_B T}{\hbar v_F} \right)^2 F_1(-\eta), \quad (12.13)$$

где $F_s(\eta)$ – интеграл Ферми – Дирака, равный

$$F_s(\eta) = \frac{1}{\Gamma(s+1)} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^s d\varepsilon}{1 + \exp(\varepsilon - \eta)}, \quad (12.14)$$

где $\Gamma(s)$ – гамма-функция, $\varepsilon = E / k_B T$, $\eta = E_F / k_B T$ [137].

В термодинамическом равновесии при отсутствии внешних воздействий уровень Ферми по энергии совпадает с точкой Дирака ($|\mathbf{k}|=0$). Тогда (12.12), (12.13) принимают вид [137]

$$n_2 = p_2 = \frac{\pi}{6} \left(\frac{k_B T}{\hbar v_F} \right)^2. \quad (12.15)$$

Сравнивая (12.15) с (12.5), видим, что температурная зависимость двумерной концентрации носителей заряда в полуметаллических и полупроводниковых графенах различна. Это связано с различным строением энергетических зон и разным характером дисперсии энергии в этих материалах.

Режим баллистического транспорта в полуметаллических графенах реализуется уже при комнатной температуре. Формула Ландауэра для проводимости листа такого материала может быть записана следующим образом [138]:

$$G = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(E) M(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \quad (12.16)$$

где f_0 – равновесная функция Ферми – Дирака. Число каналов проводимости равно [138]

$$M(E) = \frac{2W|E|}{\pi\hbar v_F}. \quad (12.17)$$

В баллистическом пределе вероятность передачи $P(E) = 1$. После несложных преобразований (12.16) можно привести к виду

$$G = \frac{2e^2}{h} \frac{2W}{\pi\hbar v_F} k_B T \Gamma(1) [F_0(-\eta) + F_0(+\eta)]. \quad (12.18)$$

При нулевой температуре в баллистическом режиме проводимость равна [138]

$$G = \frac{2e^2}{h} M(E_F) = \frac{2e^2}{h} \frac{2W|E_F|}{\pi\hbar v_F} = \frac{4e^2}{h} \frac{Wk_F}{\hbar} = 2G_0 \frac{Wk_F}{\hbar}, \quad (12.19)$$

где k_F – фермиевское волновое число [139].

В случае не баллистического, а диффузионного переноса носителей заряда в полуметаллических графенах их электропроводность начинает зависеть от длины образца L :

$$G_D = G \frac{\langle \lambda \rangle}{L}, \quad (12.20)$$

где G_D – диффузионная проводимость, а $\langle \lambda \rangle$ – средняя длина свободного пробега носителей заряда.

Коэффициент двумерной электропроводности можно найти следующим образом [138]:

$$\sigma_2 = G_D \frac{L}{W}. \quad (12.21)$$

Из (12.20), (12.21) следует, что

$$\sigma_2 = G \frac{\langle \lambda \rangle}{W}. \quad (12.22)$$

Максимально возможное значение σ_2 наблюдается в баллистическом режиме, когда $\langle \lambda \rangle = L$:

$$\sigma_{2\max} = G \frac{L}{W}. \quad (12.23)$$

Для нахождения коэффициента двумерной электропроводности полуметаллических графенов $(C)_{44}$ и $(C)_{63(12)}$ по формулам (12.19), (12.21) необходимо знать фермиевскую скорость носителей заряда $v_F = (\partial E / \partial k) / \hbar$. Ее можно найти по наклону графиков в энергетическом спектре соответствующих структур на рис. 4.2 а, б. Проведенные расчеты дают для графенов $(C)_{44}$ и $(C)_{63(12)}$ соответственно следующие значения скоростей Ферми: $1,53 \cdot 10^5$ м/с и $2,05 \cdot 10^4$ м/с.

На рис. 12.2 представлены температурные зависимости максимального коэффициента электропроводности полуметаллических графенов $(C)_6$, $(C)_{44}$ и $(C)_{63(12)}$ шириной 1,4 мкм и длиной 0,5 мкм. Из него следует что для $(C)_6$ $\sigma_{2\max} = 7,0 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹ при температуре $T = 150$ К. Тогда, используя (12.4) и (12.15), можно найти для этой температуры подвижность носителей заряда: $\mu_n = \mu_p = 20$ м²/(В·с). В работе [140] для образца таких размеров при такой температуре приведено экспериментально найденное значение 28 м²/(В·с), что можно считать обоснованием достоверности нашей теории.

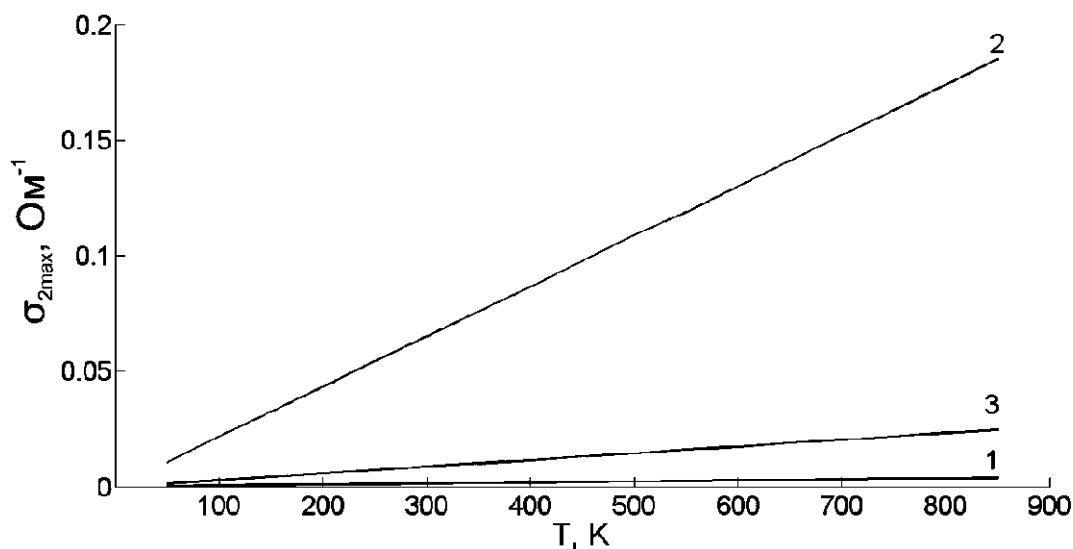


Рис. 12.2. Температурная зависимость максимального значения коэффициента двумерной электропроводности графеновых образцов шириной 1,4 мкм и длиной 0,5 мкм : 1 – (C)₆, 2 – (C)₆₃₍₁₂₎, 3 – (C)₄₄

Из рис. 12.2 также видно, что коэффициент электропроводности высших графенов может в разы превышать коэффициент электропроводности классического графена (C)₆, до сих пор считавшегося наиболее электропроводящим из известных материалов. Это связано с их более сложным энергетическим спектром и, как следствие, большим количеством каналов электропроводности.

В разделе 11 было показано, что теплопроводность высших графенов, наоборот, ниже, чем у классического графена (C)₆, так как число фононных каналов в них меньше из-за худших упругих свойств. Меньшая теплопроводность в сочетании с более высокой электропроводностью делает высшие полуметаллические графены (C)₄₄ и, в особенности, (C)₆₃₍₁₂₎ еще более перспективными материалами для наноэлектроники, чем классический графен (C)₆.

Заключение

В пособии описаны 2D углеродные кристаллические структуры, носящие общее название – графены. Первым представителем такого семейства планарных кристаллических углеродных структур стал полученный в 2004 году К. С. Новоселовым и А. К. Геймом классический графен. Это двумерный кристалл углерода, в котором каждый атом связан с тремя соседними атомами ковалентными химическими связями, расположенными в плоскости листа под углом 120° друг к другу, образуя структуру наподобие пчелиных сот. Четвертый валентный электрон атома углерода является свободным, так что такой графен обладает металлическими свойствами. Более того, как выяснилось в дальнейшем, он является полуметаллом: ширина его запрещенной зоны равна нулю.

Затем были теоретически предсказаны и другие 2D углеродные структуры с более сложным характером межатомных связей, которые также можно назвать графенами. Как оказалось при их теоретическом исследовании, различные графены могут обладать разным типом электропроводности. Среди них могут быть и металлы, и полупроводники, и диэлектрики. Более того, зная, что классический графен обладает целым набором уникальных физических свойств, можно ожидать что и другие графены будут обладать подобными качествами, делающими их перспективными материалами для самых различных технических приложений. Поэтому в данном пособии основное внимание уделено исследованию и систематизации физических свойств графенов. Представлены их энергетические, упругие, акустические, электронные, оптические, пьезоэлектрические, пироэлектрические, фотоупругие, акустооптические, электрооптические, теплопроводящие и электропроводящие характеристики.

Библиографический список

1. **Novoselov, K. S.** 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. – V. 306. – No. 5696. – P. 666–669.
2. **Novoselov, K. S.** 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. – 2005. – V. 102. – No. 30. – P. 10451–10453.
3. **Novoselov, K. S.** 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. – V. 438. – P. 197–201.
4. **Rolling, E.** 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. – V. 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. – V. 8. – P. 1879–1883.
7. **Беленков, Е. А.** Классификация структурных разновидностей углерода / Е. А. Беленков, В. А. Грешняков // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – № 8. – С. 1640–1650.

8. **Подливаев, А. И.** Кинетическая устойчивость октаграфена / А. И. Подливаев, Л. А. Опенов // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – № 12. – С. 2464–2467.
9. **Kepler, J.** Weltharmonik II. Buch der Weltharmonik / 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. – V. B13. – No. 12. – P. 5188–5192.
12. **Koskinen, P.** Self-passivating edge reconstructions of graphene / P. Koskinen, S. Malola, H. Häkkinen // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 101. – P. 115502(1–4).
13. **Ivanovskaya, V. V.** 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. – V. B76. – P. 481–486.
14. **Shin, H.** 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. **Bunch, J. S.** 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. – V. 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 // ФТТ. – 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 // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 3. – С. 452–454.

18. **Давыдов, С. Ю.** Оценки упругих характеристик графенов / С. Ю. Давыдов // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – № 10. – С. 2041–2042.

19. **Давыдов, С. Ю.** Об упругих характеристиках графена и силицена / С. Ю. Давыдов // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – № 1. – С. 172–174.

20. **Давыдов, С.Ю.** Упругие свойства графена: модель Китинга / С. Ю. Давыдов // ФТТ. – 2010. – Т. 52. – № 4. – С. 756–758.

21. **Харрисон, У.** Электронная структура и свойства твердых тел. В 2 т. Т. 1. : пер. с англ. / У. Харрисон. – М. : Мир, 1983. – 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. – No. 2. – P. 637–645.

23. **Браже, Р. А.** Упругие волны в углеродных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев Р. М. Мефтахутдинов // ФТТ. – 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. – V. 62. – No. 20. – P. 13692–13696.

26. **Lu, J. P.** Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes / J. P. Lu // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 79. – No. 7. – P. 1297–1300.

27. **Kudin, K. N.** C₂F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations / K. N. Kudin, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson // Phys. Rev. B. – 2001. – V. 64. – No. 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. – V. 326. – No. 1–2. – P. 181–185.

29. **Faccio, R.** Mechanical properties of graphene nanoribbons / R. Faccio, P. A. Denis, H. Pardo, C. Groyenola, A. W. Mombru // J. Phys. : Cond. Matter.– 2009. – V. 21. – No. 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. – V. 101. – No. 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. – V. 76. – No. 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 // ФТТ. – 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 // ФТТ. – 2011. – Т. 53. – № 9. – С. 1856–1860.

34. **Браже, Р. А.** Модуль Юнга и коэффициент Пуассона планарных и нанотубулярных супракристаллических структур / Р. А. Браже, В. С. Нефедов, А. И. Кочаев // ФТТ. – 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. – V. 321. – No. 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. – V. 110. – No. 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. – V. 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. – V. 220. – No. 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. – V. 222. – No. 1–2. – P. 193–198.

45. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2011614305 выдано Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 31.05.2011 г. / А. И. Кочаев.

46. **Кочаев, А. И.** 2D-наноакустика / А. И. Кочаев; под научн. 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 : межвузовский 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 : учебн. пособие. В 10 т. Т. VII. Теория упругости / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – 4-е изд., исправл., и дополн. – 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. – V. 42. – No. 10. – P. 102002(1–6).
51. **Wallace, P. R.** The band theory of graphite / P.R. Wallace // Phys. Rev. – 1947. – V. 71. – P. 622–634.
52. **Lomer, W. M.** The valence bands in two-dimensional graphite / W. M. Lomer // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1955. – V. 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. – V. 44. – P. 13237–13249.
54. **Saito, R.** Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhause, M. S. Dresselhause. – Imperial, London, 1998.
55. **Saito, R.** Optical properties and Raman spectroscopy of carbon nanotubes / R. Saito, H. Kataura // Carbon Nanotubes – Topics Appl. Phys. – 2001. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 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. – V. 58. – P. 11009–11014.

61. **Halley, M. M.** Carbon networks based on ehydrobenzoannulenes: synthesis of graphdiyne substructures / M. M. Halley, S. C. Brand, J. J. Park // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1997. – V. 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. – V. 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. – V. 86. – P. 115435–115439.

64. **Liu, Zh.** 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. – V. 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. – V. 54. – P. 11169–11186.

67. **Goodwin, L. J.** A new tight binding parametrization for carbon / L. J. Goodwin // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – V. 3. – P. 3869–3878.

68. **Браже, Р. А.** Электронные и оптические свойства углеродных супракристаллов с sp^2 -гибридизацией / Р. А. Браже, Р. М. Мефтахутдинов // ЖТФ. – 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. **Pedersen, T. G.** 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. – V. 77. – P. 245431.

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. – V. 78. – P. 085432.

72. **Jaffe, H.** Piezoelectric transducer materials / H. Jaffe, D. F. Berlincourt // Proc. IEEE. – 1965. – V. 53. – P. 1372–1386.

73. **Reeder, T. M.** Characteristics of microwave acoustic transducers for volume wave excitation / T. M. Reeder, D. K. Winslow // IEEE Trans. – 1969. – V. MTT-17. – No. 11. – P. 927–941.

74. **Зюрюкин, Ю. А.** К теории возбуждения гиперзвуковых волн пьезоэлектрическими преобразователями. Ч. 1 / Ю. А. Зюрюкин, В. И. Наянов, В. А. Полотнягин // Радиотехника и электроника. – 1970. – Т. 15. – № 4. – С. 797–805.

75. **Зюрюкин, Ю. А.** К теории возбуждения гиперзвуковых волн пьезоэлектрическими преобразователями. Ч. 2 / Ю. А. Зюрюкин, В. И. Наянов, В. А. Полотнягин // Радиотехника и электроника. – 1970. – Т. 15. – № 5. – С. 1959–1967.

76. **Браже, Р. А.** Предельная интенсивность ультразвуковых колебаний, возбуждаемых тонкослойными пьезопреобразователями на сверхвысоких частотах / Р. А. Браже, М. А. Григорьев, В. И. Наянов, Г. И. Пылаева // Электроника СВЧ. Сер. 1. – 1973. – № 6. – С. 35–44.

77. **Chandratre, S.** Coaxing grapheme to be piezoelectric / S. Chandratre, P. Sharma // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100. – No. 2. – P. 023114.

78. **Браже, Р. А.** Теплопроводность углеродных супракристаллических нанотрубок / Нефедов // ФТТ. – 2012. – Т. 5. – Вып. 7. – С. 1435–1438.

79. **Браже, Р. А.** Изгибные волны в графене и 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – Вып. 8. – С. 1512–1514.

80. **Опенков, Л. А.** Диэлектрическая щель в нанолентах из графена / Л. А. Опенков, А. И. Подливаев // ФТП. – 2011. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 644–646.

81. **Morten, B.** Resonant pressure sensor based on piezoelectric properties of ferroelectric thick films / B. Morten, G. De Cicco, M. Prudenziati // Sens. Actuator A. Phys. – 1992. – V. 31. – P. 153–158.

82. **Agrawal, R.** Giant piezoelectric size effects in zinc oxide and gallium nitride nanowires. A first principles investigation / R. Agrawal, H. D. Espinosa // Nano Lett. – 2011. – V. 11. – No. 2. – P. 786–790.

83. **Ong, M. T.** Engineering piezoelectricity in graphene / M. T. Ong, E. J. Reed // FCS Nano. – 2012. – V. 6. – No. 2. – P. 1387–1394.

84. **Elias, D. C.** Control of grapheme's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane / D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Bakke, M. P. Haisall,

A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov // Science. – 2009. – V. 323. – P. 610–613.

85. **Nair, R. R.** Fluorinated graphene: Fluorographane: A two-dimensional counterpart of teflon / R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravetz, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. K. Geim // Small. – 2010. – V. 6. – No. 24. – P. 2877–2884.

86. **Robinson, J. T.** Properties of fluorinated grapheme films / J. T. Robinson, J. S. Burgess, C. E. Junkermeier, S. C. Badescu, J. L. Reinecke, J. C. Culbertson, P. E. Sheehan, E. S. Snow // Nano Lett. – 2010. – V. 10. – No. 8. P. 3001–3005.

87. **Paupitz, R.** Graphene to fluorographene and fluorographane: A theoretical study / R. Paupitz, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas, S. Goverapet Srinirasan, A. C. T. van Duin, D. S. Galvão // Nanotechnology. – 2013. – V. 24. – P. 035706.

88. **Королюк, А. П.** Определение упругих и пьезоэлектрических постоянных монокристаллов ниобата лития / А. П. Королюк, Л. Я. Мацаков, В. В. Васильченко // Кристаллография. – 1970. – Т. 15. – Вып. 5. – С. 1028–1032.

89. **Браже, Р. А.** Пьезоэффект в графеноподобных 2D-супракристаллах с нарушающей центросимметричность периодической перфорацией / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Советкин // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – Вып. 9. – С. 1809–1812.

90. **Браже, Р. А.** Пьезоэффект во фторографаноподобных 2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Советкин // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – Вып. 10. – С. 1979–1981.

91. **Bao, W.** Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes / W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang,

W. Yang, C. Dames, C.N. Lau // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 4. – No. 9. – P. 562–566.

92. **Ландау, Л. Д.** Статистическая физика. Ч. 1 / Л. Д. Ландау. – М. : Наука, 1979. – 528 с.

93. **Ашкрофт, Н.** Физика твердого тела. Т. 1, 2 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979. – 486 с.

94. **Давыдов, С. Ю.** Оценка ангармонических характеристик однолистного графена при высоких температурах / С. Ю. Давыдов // *Письма в ЖТФ*. – 2011. – Вып. 24. – С. 42–48.

95. **Zakharchenko, K. V.** Finite temperature lattice properties of grapheme beyond the quasiharmonic approximation / K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, A. Fasolino / *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – No. 4. – P. 046808.

96. **Mounet, N.** First-principles determination of the structural, vibrational and thermodynamic properties of diamond, graphite, and derivatives / N. Mounet, N. Marzari // *Phys. Rev.* – 2005. – V. B71. – Iss. 20. – P. 205214.

97. **Schelling, P. K.** Thermal expansion of carbon structures / P. K. Schelling, P. Keblinsky / *Phys. Rev.* – 2003. – V. B68. – No. 3. – P. 035425.

98. **Mohiuddin, T. M. G.** Uniaxial strain in grapheme by Raman spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen parameters, and sample jrientation / T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari // *Phys. Rev.* – 2009. – V. B79. – P. 205433.

99. **Cheng, Y. C.** Grüneisen parameter of the G mode of strained monolayer graphene / Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu, G. S. Huang, U. Schwingenschlögl // *Phys. Rev.* – 2011. – V. B83. – P. 115 449.

100. **Браже, Р.А.** Пирозлектрические свойства графеноподобных супракристаллов / Р. А. Браже, Д. Е. Дулов // ФТТ. – 2014. – Т. 56. – Вып. 12. – С. 2490–2494.

101. **Pereira, V. M.** Optical properties of strained graphene / V. M. Pereira, R. M. Ribeiro, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto // Europhysics Lett. – 2011. – V. 92. – P. 67001.

102. **Nair, R. R.** Fine structure constant defines visual transparency of graphene / R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, J. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim // Science. – 2008. – V. 320. – P. 1308.

103. **Mak, K. F.** Measurement of the optical conductivity of graphene / K. F. Mak, M. Y. Steir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, T. F. Heinz // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 101. – P. 196405.

104. **Давыдов, С. Ю.** Электронные состояния эпитаксиального графена, сформированного на карбиде кремния / С. Ю. Давыдов // ФТП. – 2011. – Т.45. – Вып. 8. – С. 1102–1107.

105. **Давыдов, С. Ю.** Об особенностях плотности состояний эпитаксиального графена, сформированного на металлической и полупроводниковой подложках / С. Ю. Давыдов // ФТП. – 2013. – Т. 47. – Вып. 1. – С. 97–106.

106. **Morozov, S. V.** Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer / S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 100. – P. 016602.

107. **Браже, Р. А.** Гигантский эффект Фарадея в 2D-супракристаллах в сравнении с графеном / Р. А. Браже, М. В. Литвиненко // ЖТФ. – 2015. – Т. 85. – С. 118–121.

108. **Кочаев, А. И.** 2D-наноакустика / под ред. Р. А. Браже; А. И. Кочаев. – Ульяновск : УлГТУ, 2014. – 76 с.

109. **Браже, Р. А.** Пьезоэлектрические преобразователи для возбуждения упругих волн терагерцевого диапазона в графеноподобных

2D-супракристаллах / Р. А. Браже, А. И. Кочаев, А. А. Советкин // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2014. – Т. 17. – № 1. – С. 19–26.

110. **Браже, Р. А.** Эффективность дифракции света на чистых модах упругих волн / Р. А. Браже, М. А. Григорьев, В. И. Наянов // ФТТ. – 1975. – Т. 17. – Вып. 3. – С. 886–895.

111. **Гуляев, Ю. В.** Дифракция света на звуке в твердых телах / Ю. В. Гуляев, В. В. Проклов, Г. Н. Шкердин // УФН. – 1978. – Т. 124. – С. 61–111.

112. **Hone, J.** Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes / J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl // Phys. Rev B. – 1999. – V. 59. – No. 4. – P. R2514.

113. **Lukes, J. R.** Thermal conductivity of individual single-wall carbon nanotubes / J. R. Lukes, H. Zhong // J. Heat Transfer. – 2007. – V. 129. – P. 705–716.

114. **Yu, C. H.** Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube / C. H. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Y. Li, A. Majumdar // Nano Lett. – 2005. – V. 5. – No. 9. – P. 1842–1846.

115. **Pop, E.** Energy dissipation and transport in nanoscale devices / E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai // Nano Lett. – 2006. – V. 6. – No. 1. – P. 96–100.

116. **Иродов, И. Е.** Сборник задач по атомной и ядерной физике / И. Е. Иродов. – М. : Атомиздат, 1976. – 232 с.

117. **Гантмахер, В. Ф.** Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках / В. Ф. Гантмахер, И. Б. Левинсон. – М. : Наука, 1984. – 352 с.

118. **Hone, J.** Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films / J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, R. E. Smalley // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P. 666–668.

119. **Lee, J. U.** Thermal conductivity of suspended pristine graphene measured by Raman spectroscopy / J. U. Lee, D. Yoon, H. Kim, S. W. Lee, H. Cheong // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83. – P. 081419.

120. **Браже, Р. А.** Теплопроводность планарных и нанотубулярных супракриталлических структур при температурах ниже температуры Дебая / Р. А. Браже, В. С. Нефедов // *ФТТ.* – 2014. – Т. 56. – Вып. 3. – С. 602–606.

121. **Landauer, R.** Can a length of perfect conductor have a resistance? / R. Landauer // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 81. – P. 97–99.

122. **Rego, L. G.** Quantized thermal conductance of dielectric quantum wires / L. G. Rego, G. Kirichenow // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 81. – P. 232–235.

123. **Angelescu, D. E.** Heat transport in mesoscopic systems / D. E. Angelescu, M. C. Cross, M. L. Roukes // *Superlattices and Microstructures.* – 1998. – V. 23. – P. 673–689.

124. **Schwab, K.** Measurement of the quantum of thermal conductance / K. Schwab, E. A. Henriksen, J. M. Worlock, M. L. Roukes // *Nature.* – 2000. – V. 404. – P. 974–977.

125. **Yamamoto, T.** Universal features of quantized thermal conductance of carbon nanotubes / T. Yamamoto, S. Watanabe, K. Watanabe // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 92. – P. 075502.

126. **Jeong, C.** Thermal conductivity of bulk and thin-film silicon: A Landauer approach / C. Jeong, S. Datta, M. Lundstrom // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 073718.

127. **Ghosh, S.** Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits / S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 151911.

128. **Balandin, A. A.** Superior thermal conductivity of single-layer graphene / A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau // Nano Lett. – 2008. – V. 8. – P. 902–907.

129. **Морозов, С. В.** Электронный транспорт в графене / С. В. Морозов, К. С. Новоселов, А. К. Гейм // УФН. – 2008. – Т. 178. – С. 776–780.

130. **Елецкий, А. В.** Графен: методы получения и теплофизические свойства / А. В. Елецкий, И. М. Искандарова, А. А. Книжник, Д. Н. Красиков // УФН. – 2011. – Т. 181. – С. 233–268.

131. **Нефедов, В. С.** Распределение Максвелла и скорости движения частиц в двумерной среде / В. С. Нефедов // Вестник Ульяновского государственного технического университета. – 2012. – Т. 59. – № 3. – С. 14–17.

132. **Орешкин, П. Т.** Физика полупроводников и диэлектриков. – М. : Высш. шк., 1977. – 448 с.

133. **Нефедов, В. С.** Плотность состояний и равновесная концентрация свободных носителей заряда в двумерных полупроводниках / В. С. Нефедов // Вестник Ульяновского государственного технического университета. – 2012. – Т. 60. – № 4. – С. 26–27.

134. **Saito, R.** Physical properties of carbon nanotubes / R. Saito, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. – London : Imperial College Press, 1998. – 259 p.

135. **Datta, S.** Electronic transport in mesoscopic systems / S. Datta. – Cambridge : Cambridge University Press, 1995. – 377 p.

136. **Имри, Й.** Введение в мезоскопическую физику / Й. Имри. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 304 с.

137. **Fang, T.** Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons / T. Fang, A. Konar, H. Xing, D. Jena // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. – P. 092109.

138. **Berdebes, D.** Low Bias Transport in Graphene: An Introduction / D. Berdebes, T. Low, M. Lundstrom // NCN@Purdue Summer School: Electronics from the Bottom Up, 2009.

139. **Bolotin, K. I.** Temperature-depended transport in suspended graphene / K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, P. Kim // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 101. – P. 096802.

140. **Du, X.** Approaching ballistic transport in suspended graphene / X. Du, I. Skachko, A. Barcker, E. Y. Andrei // Nature Nanotechnology. – 2008. – V. 3. – P. 491.

Предметный указатель

Баллистичности длина 100

Брэгга угол 82

Время спонтанного испускания
фононов 100

Графены 4,5

Дифракция
– Брэгга 82, 83
– Рамана – Ната 82

Зонная структура графенов 38

Каналы
– теплопроводности 106
– электропроводности 114, 115, 117

Квант
– теплопроводности 106
– электропроводности 115

Коэффициент
– теплового расширения 67, 69
– упругооптического качества 87–89

Оптическая индикатриса 74–76, 91

Перфорированные графены 48, 53

Показатель преломления 43, 80, 93

Постоянные
– упругие 14
– пьезоэлектрические 61, 69

– пьезоэлектрические 53, 59
– теплопроводности 98, 103, 106–108
– фотоупругости 72–74, 78, 81, 86, 87
– электропроводности 110, 116–119

Проводимость
– внутризонная 39
– межзонная 39
– оптическая 39, 41, 42

Пуассона коэффициент 16, 17, 119

Рипплы 61, 62

Сдвига модуль 78

Скорость распространения
– изгибных волн 27, 29–31
– поперечных волн 22, 24
– продольных волн 22, 24

Теплоемкость
– удельная 98, 99
– молярная 99, 102

Теплопроводность 97

Фторографены 54, 55

Фторографаны 54, 61

Ширина запрещенной зоны 37, 111

Энергия
– атома 7
– ковалентная 9

- когезии 7
- металлизации 9
- нецентрального взаимодействия 11
- полная 7
- связи
- центрального взаимодействия 11

Эффект

- Керра 91
- Поккельса 91

Эффективная масса носителей 112

Юнга модуль 16, 17, 19, 77

Глоссарий

Графены – 2D аллотропные модификации углерода в виде плоских сеток Кеплера, в которых атомы углерода находятся в состоянии с sp^2 - или sp^3 -гибридизацией. Примером графенов является впервые полученный К. С. Новоселовым и А. К. Геймом классический графен (C)₆ с шестиугольными ячейками в виде пчелиных сот.

Пироэлектрический эффект – явление возникновения электрического поля в кристаллах при изменении их температуры.

Пьезоэлектрический эффект – явление возникновения электрического поля в диэлектриках под действием механических напряжений (прямой пьезоэлектрический эффект). Существует и обратный эффект – возникновение механических деформаций под воздействием электрического поля.

Фотоупругость – явление возникновения анизотропии в первоначально изотропных твердых телах под действием механических напряжений.

Теплопроводность – способность тел проводить тепло от более нагретых частей к менее нагретым его частям, осуществляемая хаотически движущимися частицами (атомами, молекулами, электронами, фононами и т. п.).

Электрооптические эффекты – возникновение двойного лучепреломления света в некоторых материалах под воздействием электрического поля. Различают линейный (по полю) электрооптический эффект (эффект Поккельса) и квадратичный эффект (эффект Керра).

Электропроводность – способность тела проводить электрический ток под воздействием электрического поля.

Учебное электронное издание

БРАЖЕ Рудольф Александрович,
КОЧАЕВ Алексей Иванович,
МЕФТАХУТДИНОВ Руслан Максutowич

ГРАФЕНЫ И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Учебное пособие

ЭИ № 860. Объем данных 3,53 Мб.

Технический редактор Е. Б. Полякова

ЛР № 020640 от 22.10.97.

Печатное издание

Подписано в печать 28.10.2016. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 8,14. Тираж 50 экз. Заказ 983.

Ульяновский государственный технический университет
432027, г. Ульяновск, ул. Сев. Венец, д. 32.
ИПК «Венец» УлГТУ, 432027, г. Ульяновск, ул. Сев. Венец, д. 32.
Тел.: (8422) 778-113
E-mail: venec@ulstu.ru
<http://www.venec.ulstu.ru>