

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УДМУРТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт математики, информационных технологий и физики

Кафедра теоретической физики

Теоретическая и компьютерная физика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

на тему

Молекулярный дизайн углеродных наноструктур

Работу выполнил

студент группы ОАБ-03.03.02-41

Г. А. Матвеев

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент, С. С. Савинский

Зав. кафедрой

к.ф.-м.н., доцент, В. Г. Лебедев

«___» _____ 200__ г.

Ижевск - 2017 г.

Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Двумерные наноструктуры их свойства и методы получения	5
1.1 Графен	5
1.1.1 Модификации графена.....	8
1.2 Фаграфен	11
1.3 Углеродные нанотрубки.....	12
1.4 Фуллерены	17
Глава 2. Приближение сильной связи.....	20
Глава 3. Дефекты в углеродных наноструктурах	25
3.1 Структурные дефекты	25
3.1.1 Дефект Стоуна - Уэльса.....	26
3.2 Линейные дефекты.....	28
3.4 Структуры на основе дефектов.....	29
3.5 Новые квазидвумерные углеродные структуры	32
Вывод.....	36
Литература	37

Введение

Что такое нанотехнологии? В 1974 году Норио Танигути впервые употребил термин «нанотехнология». Но упоминание методов, которые будут названы нанотехнологиями, связывают с выступлением Мистера Ричарда Фейнмана «Там внизу много места». Он ввел понятие нанотехнологии как совокупности методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами.

Сегодня нанотехнологии используются в электронике и медицине, а также в ряде других сфер. Ведется масштабное изучение и производство все новых структур. Но для лабораторных исследований наноструктур, манипулирования их атомами, вычисления физико-химических свойств и т.п., затрачивается большое количество ресурсов, для решения таких проблем наука стала применять компьютерные методы. Наука о применении методов информатики для решения химических проблем приобрело термин – хемоинформатика. Г. Пэриз из компании «Новартис¹» дал следующее определение хемоинформатике: «научная дисциплина, охватывающая дизайн, создание, организацию, управление, поиск, анализ, распространение, визуализацию и использование химической информации». За последние 40 лет в пограничной области между химией и вычислительной математикой. Было осознано, что во многих областях химии огромный объем информации, накопленный в ходе химических исследований, может быть обработан и проанализирован только с помощью компьютеров. Более того, многие из проблем в химии настолько сложны, что для их решения требуются новые подходы, основанные на применении методов информатики. Исходя из этого, были разработаны методы для построения баз данных по химическим соединениям и реакциям, для прогнозирования физических, химических и биологических свойств соединений и материалов, для поиска новых лекарственных препаратов, анализа спектральной информации,

¹ Транснациональная фармацевтическая корпорация, вторая по величине в мире фармацевтическая компания, второй по размерам рыночной доли в Европе производитель фармацевтических препаратов.

для предсказания хода химических реакций и планирования органического синтеза.

Настоящая работа посвящена одному из направлений в хемоинформатике – это молекулярный дизайн, теоретическое изучение дефектов на структуре графена, и, подобных ему, структур на основе углерода. В работе будет идти речь о компьютерном моделировании углеродных наноструктур. Данная тема исследования очень современна и актуальна. Открытие и получение новых структур позволит создание новых элементов для радиоэлектроники, и последующего создания гаджетов, медицинских приборов, космических аппаратов... в общем, к чему приведут фантазии инженера.

На сегодняшний день методы квантовой химии и молекулярной динамики получили широкое распространение в численном моделировании электронной и атомной структур сложных систем молекулярных, кристаллических и переходных (нано) размеров. Это связано с технологическим развитием математического обеспечения. В исследованиях использовали вычислительный комплекс, реализующий методы квантовой химии и молекулярной динамики, HyperChem. А также программу GnuPlot для построения графиков.

Решенные задачи:

1. Построение различных углеродных структур в молекулярном конструкторе и изучение их поведения в трехмерном пространстве.
2. Изучение влияния дефектов на механические свойства структуры.
3. Теоретическое исследование и редактирование новых квазидвумерных углеродных материалов.

Глава1. Двумерные наноструктуры их свойства и методы получения

1.1 Графен

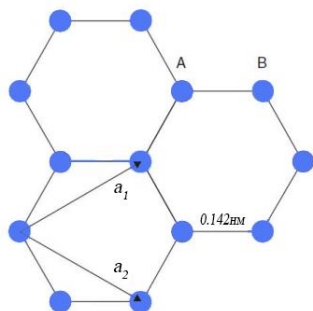


Рис. 1. Кристаллическая структура графена

Графен - (англ. graphene) —двумерная аллотропная модификация углерода, слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку (рис. 1).

Открытие графена

В 2004 в журнале Science, была опубликована работа, где сообщалось о получении графена на подложке окислённого кремния, авторами этой работы были русские ученые Андрей Гейм и Константин Новоселов. За «передовые опыты с двумерным материалом» им была присуждена Нобелевская премия по физике за 2010 год. Графен представляет собой однослойную двумерную структуру, состоящую из атомов углерода, ее поверхность регулярным образом выложена правильными шестиугольниками со стороной 0,142 нм. Такая структура является составляющим элементом кристаллического графита, в ней слои графена расположены на расстоянии примерно 3,4 нм друг от друга. В последние годы резко возрос интерес в результате открытия простого способа выделения индивидуального образца графена. Интерес этот обусловлен высокой электропроводстью и теплопроводностью, уникальными физико-химическими свойствами, зависимость электронных характеристик от наличия на поверхности графена присоединённых различных радикалов, регулируемой шириной запрещенной зоны, квантовым эффектом Холла, хорошими электромеханическими характеристиками, очень высокой подвижностью носителей и высокой упругостью.

Методы получения графена

Основным методом получения больших и менее дефектных листов графена является механический способ. Такой метод позволяет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей. Данный

метод не используют в масштабном производстве, потому что это ручная процедура.

Используя химические методы, листы графена можно получить из графита. Процесс получения такой: микрокристаллы графита подвергаются действию смеси серной и азотной кислот, графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. При помощи тионилхлорида эти карбоксильные группы превращают в хлориды, далее, используя октадециламин в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Такой метод получения графена не единственный, меняя растворители, химикаты и их концентрацию, можно получать нанометровые слои.

Так же, в 2017 году группа физиков из штата Канзас, цель которых была в получении сажевого аэрозольного углеродного геля, но получили графен. Метод крайне прост: камера заполняется смесью газов — ацетилена или этилена и кислорода, с помощью свечи зажигания производится детонация этой взрывоопасной смеси. После остаётся только собрать образовавшийся графен [1].

Для получения графена новым способом на медный лист наносится смесь из водорода, метана и аргона при температуре в 1000 градусов Цельсия. В результате реакции, катализатором которой выступает медь, на листе остаётся чистый углерод, кристаллизующийся в структуры толщиной в один атом. Прилагая перпендикулярное магнитное поле к полученному графену, удалось показать, что электроны свободно двигаются в фрагменте кристалла по круговым траекториям без рассеяния, что доказало чистоту материала.

Другой способ — метод термического разложения подложки карбида кремния — гораздо ближе к промышленному производству. С 2010 года доступны листы графена метрового размера выращенные методом химического осаждения из газовой фазы [2].

Свойства графена

Атомы углерода в графене имеют три электрона, которые связаны с электронами соседних атомов. Так как валентность углерода – 4, то остается один свободный электрон остается несвязанным, данный электрон назвали π -электроном, что позволяет графену проводить электрический ток, и это определяет нулевую ширину запрещенной зона графена. Благодаря этому в графене все свободные электроны движутся с одинаковой скоростью, равной скорости света, и не обладают моментом инерции.

Создается такой, что электроны в графене обладают нулевой массой. В типовых полупроводниках электроны движутся со скоростью от сантиметров и сотен метров в секунду, в свою очередь скорость движения электронов в графене составляет порядка 10 тысяч километров в секунду,

Графен особенно интересен как система. В нем может быть осуществлено многозонное спаривание, так как щель между зоной проводимости и валентной зоной в этом материале равна нулю и химический потенциал, задающий степень удаленности поверхности Ферми от точки касания зон, может регулироваться в широких пределах — от нуля до значений порядка 0.3 эВ при электрическом допировании и порядка 1.5 эВ при химическом допировании. Химический потенциал будет затрагивать валентную зону и зону проводимости, если он будет мал по сравнению с характерными частотами, на которых происходит сверхпроводящее спаривание. Иначе, в случае сильного допирования, спаривание будет затрагивать только одну зону, содержащую поверхность Ферми.

Образцы графена имеют конечные размеры и отличаются друг от друга не только размерами, но также структурой границ. Эти границы влияют на характеристики графена и, в частности, на его электронные и транспортные свойства [3].

1.1.1 Модификации графена

У графена существуют искусственно созданные модификации, некоторые из них созданы внедрением дефектов, но некоторые так же состоят из шестиугольных ячеек, в узлах которых молекула углерода. Далее представлены некоторые из них.

Двухслойный графен — это другая двумерная аллотропная модификация углерода, состоящая из двух слоёв графена (рис. 2а-2в). Взаимное расположение двух слоев в пространстве сильно влияет на свойства всей системы, рассмотрим упаковку Бернала, аналогичной графиту: если В-подрешётка второго слоя расположена над подрешёткой А первого слоя, то слои расположены на расстоянии около 0,335 нм, благодаря чему электроны из одного слоя графена могут туннелировать в другой. Меняя концентрацию в отдельном слое. Для формирования запрещенной зоны, можно создать электрическое поле между слоями.

Пространственное разделение слоев графена предполагает существование долгоживущих пар, состоящих из электронов и дырок, находящихся в разных слоях. В такой системе можно ожидать появления различных сильно коррелированных фаз, благодаря кулоновскому притяжению электронов и дырок.

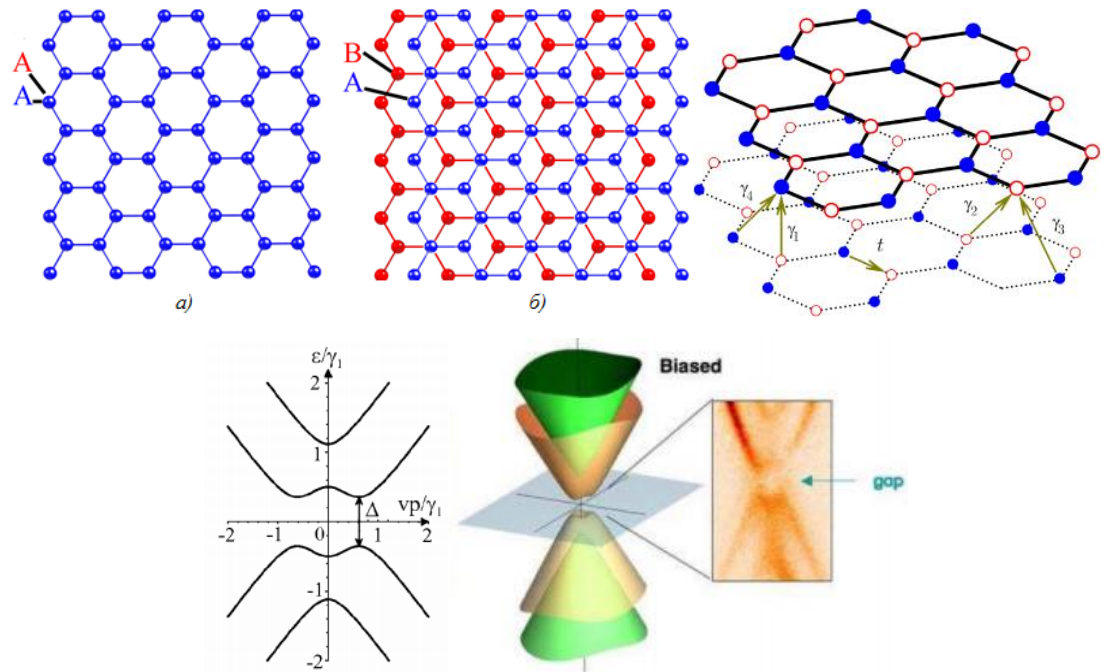


Рис. 2. Двуслойный графен: а) расположение решеток АА (слои расположены точно друг над другом); б) расположение АВ; в) в трехмерном виде (рис. из [22]); г, д) энергетический спектр

Если между двумя слоями графена есть разность потенциалов, то в энергетическом спектре появляется щель (рис. 2г-2д), величиной щели можно легко управлять, в том числе локально.

Рассмотрим схему плоского конденсатора с пространственно-разделенными электронами и дырками, изготовленную на основе двух параллельных слоев графена, разделенных слоем диэлектрика толщиной D (рис. 3). Емкость системы можно регулировать плотность заряда на обкладках образуемого плоского конденсатора, прикладывая напряжение V_g между

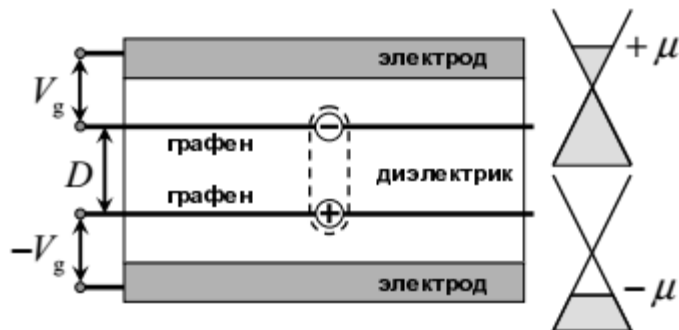


Рис. 3. Схема реализации спаривания пространственно разделенных электронов и дырок в бислой графена. Справа показаны уровни химических потенциалов μ (электроны) и $-\mu$ (дырки) в верхнем и нижнем слоях графена, устанавливаемые затворными напряжениями V_g и $-V_g$ соответственно

листом графена и затворным электродом, отделенным от него изолирующим слоем, емкость которого на единицу площади равна $C/S = \varepsilon/4\pi d$, где ε — диэлектрическая проницаемость среды, d — расстояние между листом графена и электродом.

Графан — двумерный материал, в котором один атом углерода связан с одним атомом водорода и тремя атомами углерода. Существует несколько вариаций подобной структуры: графен, с адсорбцией водорода только с одной стороны поверхности — названный графон, и структура — графан, состоящая из чередования C-H связей. Химическая формула структуры — $(\equiv\text{CH})_n$. Теоретическое существование графана было предсказано в 2003 г [10].

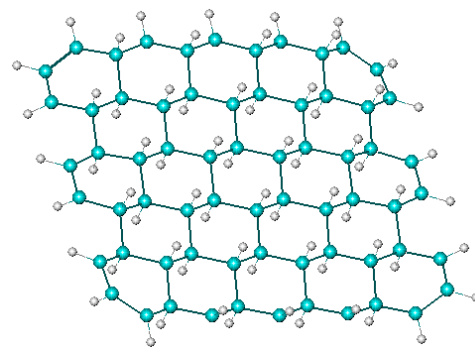


Рис. 4. Модель наводороженного графена (графан)

Добавление атомов водорода к графену позволит получать на нем регионы графана. Подобными регионами диэлектрика можно разделить лист исходного материала на множество проводящих полос. На рис.4 приведена модель фрагмента графана - идеальная конфигурация.

Свойства. Графан, в отличие от графена, является диэлектриком и химически активным материалом. Нагрев графана приводит к отщеплению атомарного водорода, то есть графан превращается в графен.

Применение. Графан имеет большой потенциал использования в электронике. Он может использоваться, например, при производстве транзисторов[11]. Так же, имеет большой потенциал в области хранения водорода, для использования их в новых двигателях на водороде.

Гексагональный нитрид бора (см рис. 5) — бинарное соединение бора и азота. Химическая формула: BN. Кристаллический нитрид бора изоэлектронен углероду и, как и графен, существует в нескольких полиморфных модификациях. Нитрид бора формально считается полупроводником, но его запрещённая энергетическая зона в этом веществе настолько велика, что во всех практических

ситуациях он ведёт себя как изолятор. При использовании «белого графена» в качестве подложки для его углеродного аналога — настоящего графена — подвижность электронов полученного материала будет в тысячу раз выше, чем у графена на подложках из других веществ. Как и структура из углерода, нитрид бора имеет большую перспективу в электронике, структура позволит создавать многочисленные электрические и электронные компоненты сверхмалой толщины: батареи и аккумуляторы, конденсаторы, топливные элементы, солнечные батареи и дисплеи.

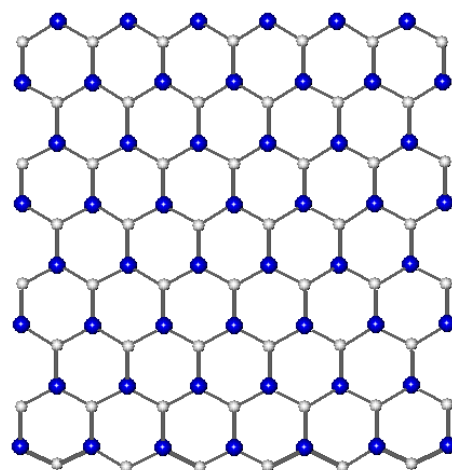


Рис. 5. "Белый графен"

1.2 Фаграфен

Фаграфен — «родственник» графена. Структура получена при помощи разработанного Огановым алгоритма USPEX. Фаграфен состоит из пяти-, шести- и семиугольных углеродных колец (см. рис. 6, а), в отличие от графена, который состоит только из шестиугольников. В фаграфене, как и в графене, возникают

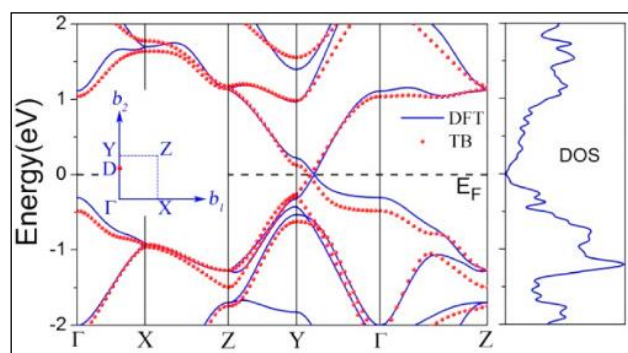
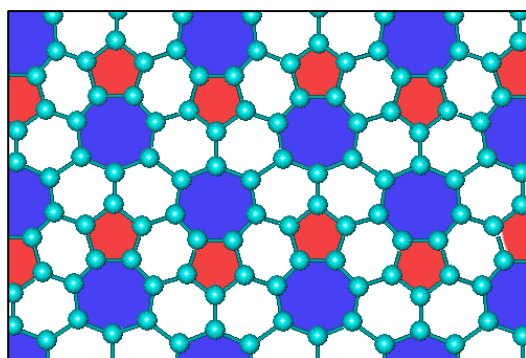


Рис. 6. а) лист фаграфена; б) электронный спектр

конусы Дирака (конусы, соединенные вершинами - это и есть конусы Дирака (рис. 6, б)), а электроны ведут себя как безмассовые частицы. В фаграфене из-за разного числа атомов в кольцах конусы Дирака «наклонены», поэтому скорость электронов в нем зависит от направления. Именно этим свойством фаграфен отличается от графена. В остальном оба этих материала обладают одинаковыми

свойствами, которые позволяют рассматривать их как перспективные материалы для гибких электронных устройств, транзисторов, солнечных батарей, дисплеев и многого другого. Далее мы еще вернемся к данной структуре.

1.3 Углеродные нанотрубки

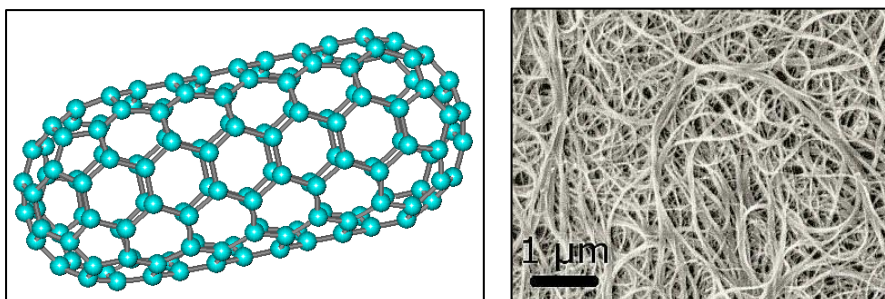


Рис. 7. а) закрытая нанотрубка; б) нановолокна (снимок)

Самой известной, и давно открытой углеродной структурой являются нанотрубки. **Нанотрубки** — это протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров (при этом существуют технологии, позволяющие сплести их в нити неограниченной длины), состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей и заканчивающиеся полусферической головкой (рис. 7, а), которую можно рассматривать как половину молекулы фуллерена (фуллерен - рис. 11, глава 1.4).

Волокна из углерода диаметром менее 100 нм (рис. 7, б) различной структуры. В зависимости от способа укладки графеновых слоев, образующих структуру

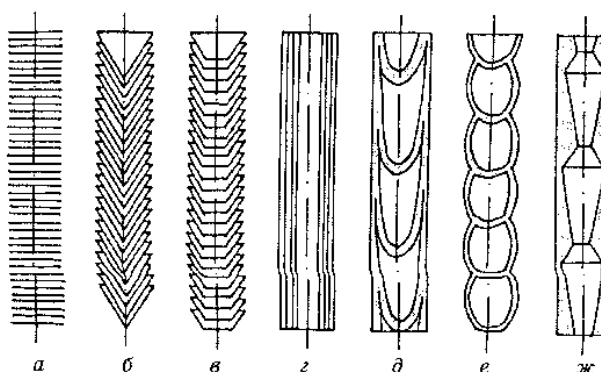


Рис. 8. Морфологические разновидности УНВ. (а – нановолокно "столбик монет"; б – нановолокно "елочной структуры" (стопка конусов, "рыбья кость"); в – нановолокно "стопка чашек" ("ламповые абажуры"); г – нанотрубка "русская матрешка"; д – бамбукообразное

УНВ, строение нановолокон может существенно различаться. Расстояние между графеновыми слоями в УНВ больше чем в кристаллах графита и, равно или больше межслоевого расстояния в турбостратной структуре углерода (0,34 нм).

Однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) – подвид углеродных нановолокон со структурой, образованной сворачиванием графена в цилиндр с соединением его сторон без шва. Сворачивание графена в цилиндр без шва возможно только конечным числом способов, отличающихся направлением двумерного вектора, который соединяет две эквивалентные точки на графене, совпадающие при его сворачивании в цилиндр.

Вектор закручивания называется вектором хиральности углеродной нанотрубки. Вектор хиральности – вектор, соединяющий две эквивалентные точки на первичном графеновом листе, образующем при сворачивании однослойную углеродную нанотрубку. Свойство нанотрубок – хиральность - иллюстрируется на рис. 9, где показана часть графенового листа и приведены более распространенные при экспериментальном получении направления ее «сворачивания». Хиральность трубки обозначается символами (m, n), указывающими координаты шестиугольника, который в результате «сворачивания» графеновой плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в вершине координат. Индексы хиральности однослойной нанотрубки (m, n) однозначным образом определяют ее диаметр:

$$d = \frac{d_0 \sqrt{3m^2 + 3n^2 + 3mn}}{n}, \text{ где } d_0 = 0.142 \text{ нм} - \text{расстояние между соседними}$$

атомами углерода в графеновой плоскости.

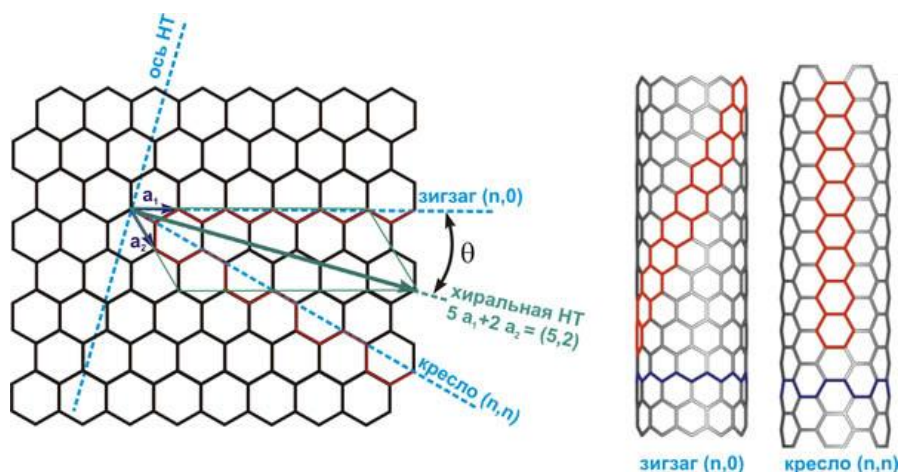


Рис. 9. Хиральность УНТ

Существуют три формы ОСУНТ: ахиральные типа «кресла» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ), ахиральные типа «зигзаг» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) и хиральные или спиралевидные (каждая сторона шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 и 90°). Так, ахиральные УНТ типа «кресла» характеризуют индексами (n,n), типа «зигзаг» - (n,0), хиральные - (n,m) (рис. 9).

Многослойные углеродные нанотрубки (МСУНТ) – подвид углеродных нановолокон со структурой, образованной несколькими вложенными друг в друга однослойными углеродными нанотрубками. Внешний диаметр многослойных нанотрубок варьируется в широких пределах от нескольких нанометров до десятков нанометров. Число слоев в МСУНТ чаще всего составляет не больше 10, но в отдельных случаях достигает нескольких десятков. Иногда среди многослойных нанотрубок выделяют как особый вид двухслойные нанотрубки.

На Рис. 10 показана в поперечном разрезе идеальная структура МСУНТ (Рис.10а) и две другие структуры, в которых графеновые слои расположены параллельно оси волокна.

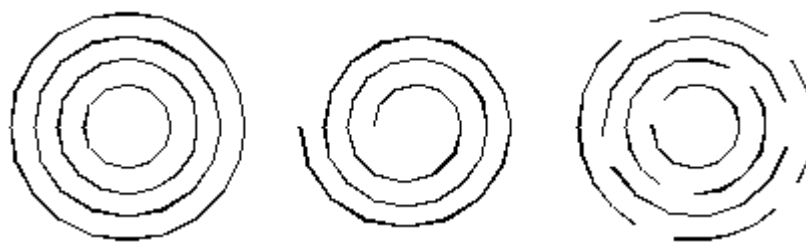


Рис. 10. Модели строения МСУНТ и близких к ним по структуре УНВ. а – "русская матрешка"; б – "рулон"; в – "панье-маше"

МСУНТ экспериментально были получены при электродуговом синтезе, который характеризуется высокой температурой в зоне формирования нанотрубок около 3000 Кельвин, такой синтез обеспечивает «отжиг» дефектов структуры в результате чего и формируется совершенная структура МСУНТ.

Получение углеродных нанотрубок

Впервые, формирование УНТ из фуллереновой сажи при высокотемпературном тепловом воздействии на сажу, наблюдали Оксфордская и Швейцарская группы. Такая установка универсальна для получения различных типов углеродных наноматериалов, но очень энергозатратна и металлоемка. Существенной проблемой в электродуговом методе является неравновесность процесса при горении дуги. Он пришел на смену метода лазерного испарения (абляции) лучом лазера. В 1995 г. группа Смолли, используя дорогостоящие установки с короткоимпульсным лазером, получила нанотрубки, сильно упростив их технологию синтеза. Установка состоит из обычной печи с резистивным нагревом, дающую температуру 1200°C, для того, чтобы получить в ней более высокие температуры, достаточно поместить в печь мишень из углерода и направить на неё лазерный луч, попеременно сканируя всю поверхность мишени.

Но все же, производство Унт оставалось низкой. Увеличению выхода УНТ до 70-90% сопутствовало введение в графит небольших добавок никеля и кобальта (по 0.5 ат. %). Именно с этот этап изменил представление о механизме образования нанотрубок, и стало понятно, что введение металла, который в данном случае является катализатором, способствует их росту.

Так появились первые работы с низкотемпературным методом по получению нанотрубок — метод каталитического пиролиза углеводородов (CVD), где в качестве катализатора использовались частицы металла группы железа. Вариантом установки по получению нанотрубок и нановолокон CVD методом представляет собой реактор, уносящий катализатор и углеводород в зону высоких температур, при подаче инертного газа-носителя [4].

Вкратце представим механизм роста УНТ. Углерод, образующийся при термическом разложении углеводорода, растворяется в нано частице металла. При достижении высокой концентрации углерода в частице на одной из граней частицы-катализатора происходит энергетически выгодное «выделение» избыточного углерода в виде искаженной полуфуллереновой шапочки. Так зарождается нанотрубка. Разложившийся углерод продолжает поступать в частицу катализатора, и для сброса избытка его концентрации в расплаве нужно постоянно избавляться от него. Поднимающаяся полусфера (полуфуллерен) с поверхности расплава увлекает за собой растворенный избыточный углерод, атомы которого вне расплава образуют связь С-С, представляющую собой цилиндрический каркас-нанотрубку.

Вследствие эффекта Гиббса-Томпсона, температура плавления частицы в наноразмерном состоянии зависит от её радиуса. Температура плавления тем ниже, чем меньше радиус атома. И, именно поэтому, частицы железа, размером около 10 нм и температуре около 600°C, находятся в расплавленном состоянии.

В настоящее время осуществлен низкотемпературный синтез УНТ методом каталитического пиролиза ацетилена в присутствии частиц Fe при 550°C. Снижение температуры синтеза имеет и негативные последствия. При более низких температурах получают УНТ с большим диаметром (около 100 нм) и сильно дефектной структурой типа «бамбук» (рис. 8, д) или «вложенные наноконусы».

Электронные свойства нанотрубок

Проводимость нанотрубок зависит от их хиральности, т.е. от группы симметрии, к которым принадлежит конкретная нанотрубка, причем он

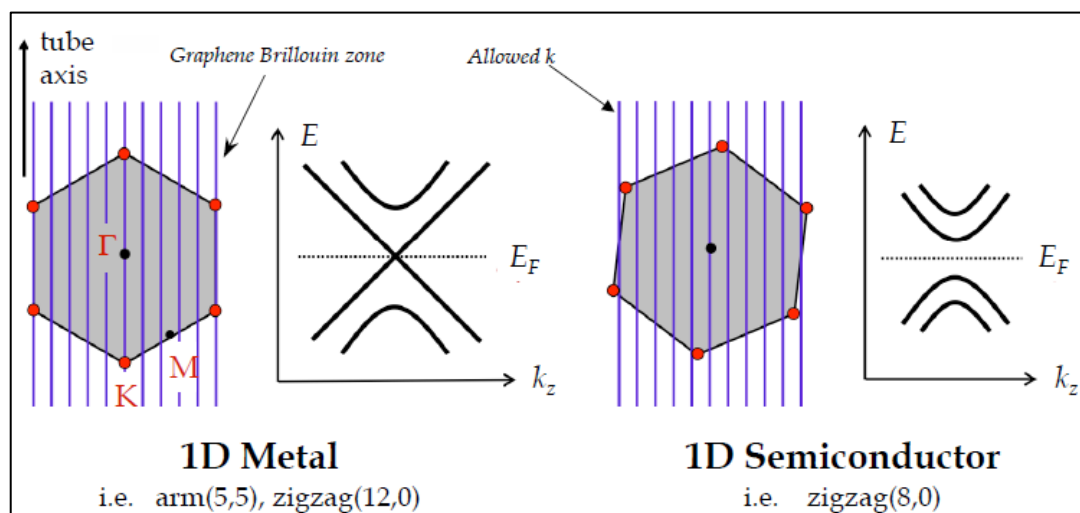
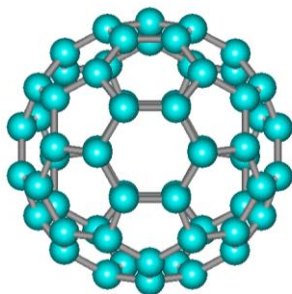


Рис. 11. На рисунке обозначены проводимости нанотрубок (рис. из [26]). Ячейка на первом изображении имеет нулевую хиральность и нанотрубка, состоящая из такого расположения ячеек имеет металлическую (metal) проводимость. Иначе, труба, имеющая хиральность, имеет полупроводниковую (semiconductor) проводимость

подчиняется простому правилу: если индексы нанотрубки равны между собой или же их разность делится на три, нанотрубка является полуметаллом, в любом другом случае они проявляют полупроводниковые свойства (рис. 11).

Происхождение этого явления в следующем. Лист графита (графен) можно представить в виде бесконечно протяженной, в то время как нанотрубку с известными оговорками как одномерной объект. Если представить нанотрубный графеновый фрагмент в виде его развертки на графитовый лист, то видно, что в направлении свертки трубки количество разрешенных волновых векторов уменьшается до значений, вполне определенных индексами хиральности (длина такого вектора k обратно пропорциональна периметру трубки).

1.4 Фуллерены



Так же, как и нанотрубка, давно была известна и получена другая форма углерода – фуллерен.

Фуллерён, бакибёл или букибёл — молекулярное соединение, представляющее собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёх координированных атомов углерода (рис. 12). В случае

Рис. 12. Фуллерен C₆₀

произвольной полигонизации поверхности справедлива теорема Эйлера.

В 1985 году группа ученых, исследовали масс-спектры паров графита, полученных при лазерном облучении твёрдого образца, и обнаружили пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам, состоящим из 60 и 70 атомов углерода. Полиэдрические кластеры углерода получили название фуллеренов.

Получение фуллеренов

Первые фуллерены выделяли из конденсированных паров графита, получаемых при лазерном облучении твёрдых графитовых образцов. Фактически, это были следы вещества. Следующий важный шаг был сделан в 1990 году В. Кретчмером, Лэмбом, Д. Хаффманом и др., разработавшими метод получения граммовых количеств фуллеренов путём сжигания графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при низких давлениях. В процессе эрозии анода на стенках камеры оседала сажа, содержащая некоторое количество фуллеренов.

Долгое время попытки экспериментаторов по получению более производительных и дешевых способов к увенчались неудачами, наиболее продуктивным оставалась производительность около 1 г/час. Метод сжигания углеводородов, разработанный фирмой Mitsubishi, приводил к получению фуллеренов, содержащих кислород, и по-прежнему остаётся единственным подходящим методом получения чистых фуллеренов.

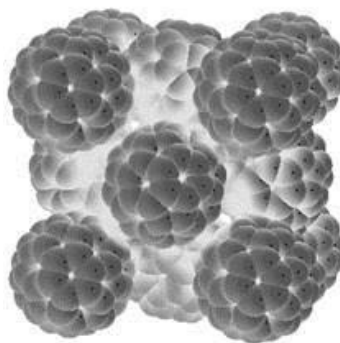


Рис. 13. Фуллерит - структура, содержащая в себе несколько молекул фуллерена

Подход состоит в следующем: полученную сажу смешивают с толуолом, который способен эффективно растворять фуллерены, или другой органический

носитель с такими же свойствами, далее смесь фильтруют или отгоняют на центрифуге, а оставшийся раствор выпаривают. После удаления растворителя остается масса, называемая фуллерит – смесь фуллеренов. В эту смесь входят молекулы из различного количества атомов, самые распространенные из них молекулы и кристаллы C₆₀ и C₇₀. Помимо таких структур, фуллерит (рис. 13) содержит высшие фуллерены – структуры, имеющие форму эллипсоида, состоящие из сотен атомов углерода. С помощью жидкостной хроматографии проводят разделение смеси фуллеренов на индивидуальные молекулярные группы. И заключительным этапом в промышленном производстве фуллеренов является удаление остатков растворителя из твёрдых образцов. Оно осуществляется путём выдерживания образца при температуре 150—250 °C в условиях динамического вакуума (около 0,1 торр).

Глава 2. Приближение сильной связи

В 1954 году в статье Слэтера и Костера был представлен эмпирический метод сильной связи (ЕТВ). Формализм основан на существовании (доказанном математически) набора ортонормальных орбиталей (которые называются орбитали Лёвдина).

Структуру графена можно представить, как вставленные друг в друга две треугольные подрешетки А и В. На рис. 14 показана атомная структура графена, a_1 и a_2 – базисные векторы элементарной ячейки:

$$a_1 = \frac{1}{2} a (3, \sqrt{3}) , \quad a_2 = \frac{1}{2} a (3, -\sqrt{3}) ,$$

где $a \approx (1.42 \text{ \AA})$ есть расстояние между ближайшими соседями. Это соответствует так называемой сопряженной связи углерод-углерод (подобно бензолу) в промежутке между одинарной и двойной связями, с длинами $r_1 \approx (1.54 \text{ \AA})$ и $r_2 \approx (1.31 \text{ \AA})$; b_1 и b_2 – векторы обратной решетки:

$$b_1 = \frac{2}{3} \pi a (1, \sqrt{3}) , \quad b_2 = \frac{2}{3} \pi a (1, -\sqrt{3}) .$$

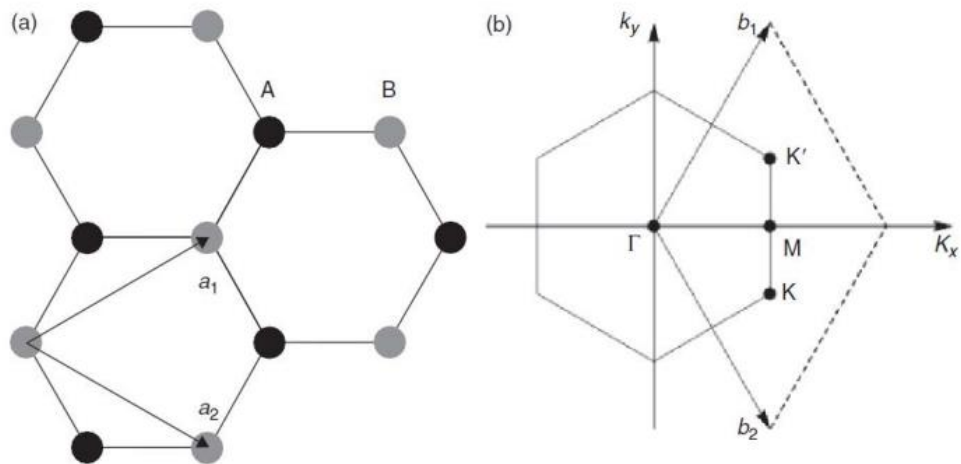


Рис. 14. а) кристаллическая решетка графена, подрешетки А и В показаны черным и серым цветом, соответственно, б) обратная решетка и некоторые специальные точки в зоне Бриллюэна (рисунок заимствован из [2])

Особое значение для физики графена имеют две точки К и К', которые расположены в углах зоны Бриллюэна. Они называются точками. Их положение в пространстве задаются формулами:

$$K = \frac{2}{3} \pi a \left(1, \frac{1}{3} \sqrt{3} \right) \quad K^\dagger = \frac{2}{3} \pi a \left(1, -\frac{1}{3} \sqrt{3} \right)$$

Три вектора ближайших соседей в пространстве задаются формулами:

$$\delta_1 = \frac{1}{2} a (1, \sqrt{3}) \quad , \quad \delta_2 = \frac{1}{2} a (1, -\sqrt{3}) \quad , \quad \delta_3 = -a(1, 0) \quad .$$

Трансляционная инвариантность позволяет ввести блоховские суммы:

$$\Psi[k]^{A,B}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(i(kR[A,B])|\phi[m](r - R[A,B]))$$

где N – число элементарных ячеек, \mathbf{k} – квазиволновой вектор, ϕ – атомная волновая функция π -электрона, $\vec{R}_{A,B}$ – радиус-векторы, определяющие положение атомов в подрешетках A и B . Блоховские суммы формируют полный базис для кристаллических собственных состояний (Блоховские функции), которые могут быть выражены как

$$\Psi[k](r) = \sum C[A,B] \Psi[k]^{A,B}(r)$$

Дисперсионное соотношение для графитовой плоскости в приближении сильной связи определяется формулой

$$E_k = \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{1}{2} \sqrt{3} a k_y\right) \cos\left(\frac{1}{2} a k_x\right) + 4 \cos\left(\frac{1}{2} a k_x\right)^2}$$

где γ – интеграл перекрытия волновых функций соседних атомов, знак «+» соответствует электронам, а «-» — дыркам. Спектр полученный методом сильной связи см. на рис.15.

Из-за двумерной структуры листа графена, возникают особенности фононного спектра графена и материалов на основе графена. Фононы определяют теплофизические характеристики графена. Графен имеет гексагональную структуру с двумя атомами углерода в каждой ячейке, что обуславливает наличие шести фононных ветвей в спектре дисперсии – трех оптических и трех акустических.

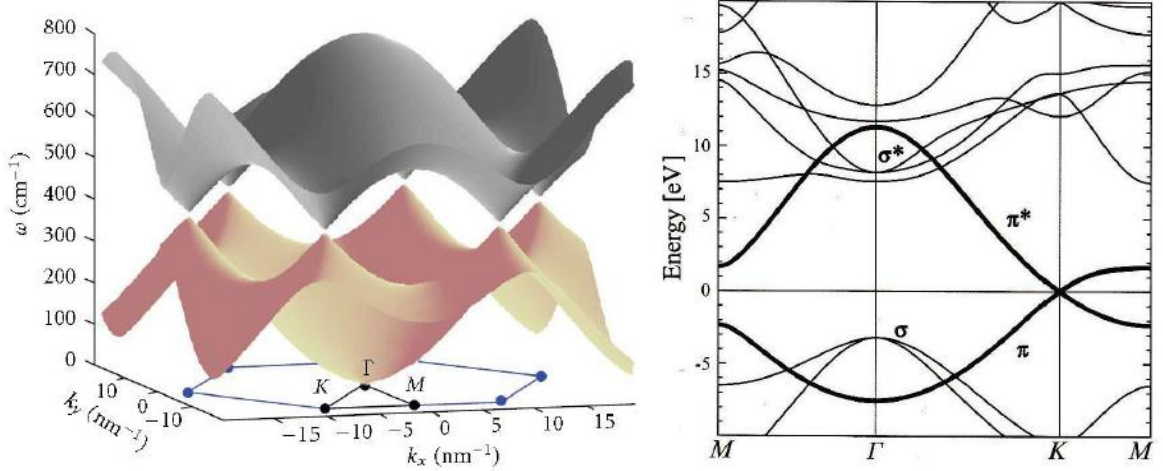


Рис. 15. а) Электронный спектр графена;
б) зонная структура вдоль симметричного направления

В частном случае для графена гамильтониан модели сильной связи описывается матрицей 2×2 :

$$H(k) = \begin{pmatrix} 0 & tS(k) \\ tS^*(k) & 0 \end{pmatrix}$$

$$H_{x',y}^A, H_{x',y}^B = \beta_0 + \beta_1 e^{-i(a_{2x} k_x + a_{2y} k_y)} + \beta_2 e^{-i(a_x k_x + a_y k_y)}$$

где $\beta_{0,1,2}$ - матричные элементы, построенные на атомных волновых функциях, определяют амплитуды перехода электрона между ближайшими атомными соседями.

Свойства электронов в окрестности дираковской точки описываются на основании обобщения уравнения Дирака для искривленного пространства-времени [21]:

$$\gamma^\mu \left(\partial_\mu - \Omega_\mu \right) \Psi = 0$$

где, ∂_μ - частная производная по координате μ , Ω_μ - компонента спиновой

связности, $\Psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \phi \end{pmatrix}$ - волновая функция (вектор-столбец) состоящая из волновых функций, описывающих электроны различных подрешеток графена в окрестности дираковской точки К.

Если задан метрический тензор, можно определить поля реперы (диады):

$$g_{\alpha, \beta} = e_\alpha^a e_\beta^b \eta_{ab}$$

$$g^\alpha g^\beta = e^\alpha_a e^\beta_b \eta^{ab}$$

$$\eta_{ab} \eta^{ab} = \delta_a^c$$

где для двумерной изогнутой поверхности $\eta_{ab} = \text{diag}(1, -1, -1)$ Тогда

$$\begin{aligned}\Omega_\mu &= \frac{1}{4} \gamma_a \gamma_b e^a_\lambda g^{\lambda\sigma} \left(\partial_\mu e^b_\sigma - \Gamma_{\mu\sigma}^\lambda e^b_\lambda \right) \\ \Gamma^\lambda_{[\mu\sigma]} &= \frac{1}{2} g^{\lambda\nu} (g_{\sigma\nu,\mu} + g_{\nu\mu,\sigma} - g_{\mu\sigma,\nu}) \\ \gamma^\mu &= e^\mu_a \gamma_a\end{aligned}$$

Цилиндрические координаты задаются с помощью параметризации [22]

$$\begin{cases} x = R \cos\left(\frac{x_1}{R}\right) \\ y = R \sin\left(\frac{x_1}{R}\right) \\ z = x_2 \end{cases}$$

где R – радиус УНТ.

Метрика на поверхности цилиндра задается следующим соотношением:

$$d^2 s = dx_0^2 - dx_1^2 - dx_2^2.$$

Компоненты метрического тензора не зависят от пространственно-временных координат x_i , $i = 0, 1, 2$, поэтому все символы Кристоффеля будут равны нулю. Поле спиновой связности в этом случае будет иметь следующие компоненты:

$$\begin{cases} \Omega_0 = 0 \\ \Omega_1 = -\frac{1}{4R} \gamma_x \gamma_y \\ \Omega_2 = 0. \end{cases}$$

Записанная метрика допускает две трансляции вдоль координат x_0 и x_2 . Поэтому, решение системы уравнений в этих направлениях следует искать в виде плоской волны

$$\begin{pmatrix} \varphi \\ \phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi(x_1) \\ \phi(x_1) \end{pmatrix} e^{i(Et - k_2 x_2)}.$$

Подставляя полученные выражения в уравнения Дирака и вводя скорость Ферми для нулевой компоненты производной

$$\varphi_0 = \frac{d_t}{V_F}$$

Получая систему дифференциальных уравнений относительно амплитуд $\varphi(x_1)$ и $\phi(x_1)$, сводим ее к одному уравнению. Считая радиус кривизны R много меньше, чем длина нанотрубки, что справедливо для большинства реальных образцов, дисперсионное соотношение в окрестности К-точки дается выражением

$$E^2 = V_F \left(k_1^2 + k_2^2 + \frac{1}{4} \frac{k_2}{R} + \frac{1}{16 R^2} \right)^2$$

где k_i – компоненты волнового вектора.

На волновые функции $\varphi(x_1)$ и $\phi(x_1)$ накладываются циклические граничные условия по периметру нанотрубки, связанные с тем, что в элементарной ячейке должно укладываться целое число длин волн. В результате разрешенные значения волнового вектора в поперечном к оси трубки направлении будут иметь следующее значение: для УНТ типа zig-zag:

$$k_1 = \frac{2 \pi n}{a_0 (3 N - 1)}$$

для УНТ типа armchair

$$k_1 = \frac{2}{3} \frac{\pi n \sqrt{3}}{N a_0}$$

где N — число элементарных ячеек графена вдоль окружности УНТ.

Глава 3. Дефекты в углеродных наноструктурах

Листы графена имеющие одинаковые размеры и без дефектов будут неотличимы друг от друга. Но при получении графеновых листов не обходится без дефектов. Эти дефекты влияют на электронные и транспортные свойства.

3.1 Структурные дефекты

Структурные дефекты изменяют электронный и фононный спектр графена, являясь центрами рассеяния для фононов и электронов, так что их наличие сказывается на транспортных характеристиках графена (Рис. 16).

Формирование каркасных углеродных наноструктур (фуллеренов, нанотрубок и др.) из фрагментов графеновых слоев является следствием добавления в эти слои топологических дефектов, т.е. перестройки слоя, так что кроме гексагонов в его структуре появляются четырех-, пяти-, семи- или восьмиугольники [28]. Такие дефекты могут появиться на стадии роста или очистки материала, в результате ионной бомбардировки и т.д.

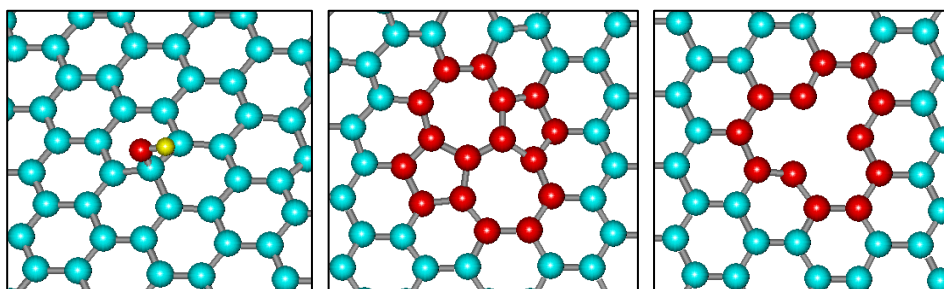


Рис. 16. Структурные дефекты графенового листа: а) фрагмент графена с присоединенным радикалом ОН; б) дефект Стоуна-Уэльса; в) вакансионный дефект

Исследование топологических дефектов графеновых слоев представляет интерес, так как они оказывают сильное влияние на электронные, механические и упругие свойства углеродных наноструктур. Так, на рис. 17 представлен электронный спектр структуры с вакансионным дефектом, который существенно отличается от спектра графена, представленного на рис. 15. Экспериментальная идентификация топологических дефектов в углеродных наноматериалах затруднена, в настоящий момент ведется активный поиск методик их обнаружения. Интерес представляют исследования топологических дефектов в углеродных нанотрубках. Как упоминалось в главе 1.3, проводимость

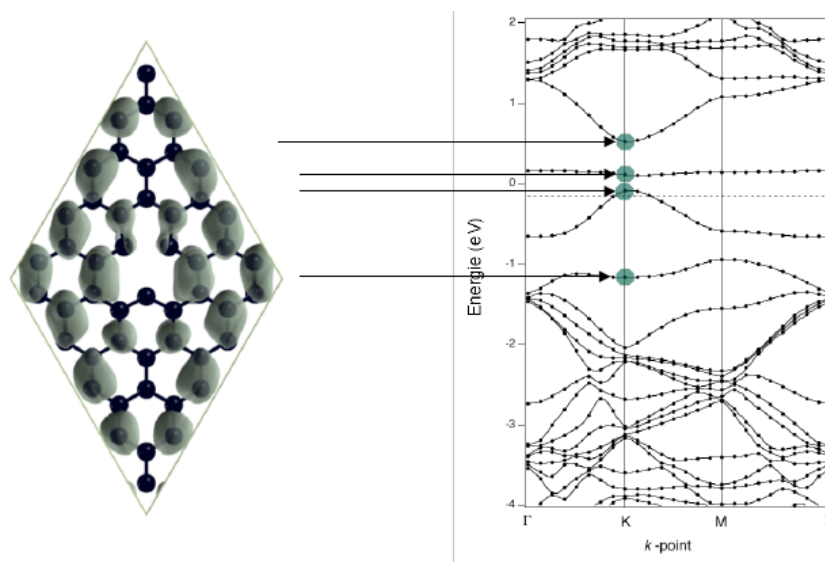


рис. 17. Структура с вакансионным дефектом, и его электронный спектр (рис. из [27])

углеродных нанотрубок в зависимости от их диаметра и хиральности может изменяться от полупроводниковой до металлической. Соединения нанотрубок с различным типом проводимости могут найти широкое применение в наноэлектронных устройствах. Образование различных соединений между однослойными углеродными нанотрубками различного диаметра и хиральности возможно при помощи топологических дефектов.

Примером точечных дефектов могут служить дефекты с взаимным расположением ячеек: 5-7-5-7, 4-8-4-8, 5-8-5, 4-5-7-8, 4-7-7. Особенность их такова, что они вызывают деформацию графенового слоя только в небольшой области, окружающей место расположения дефекта. Для комбинированных дефектов этого класса характерно то, что параметр S для них должен быть равен 18 или 24.

3.1.1 Дефект Стоуна - Уэльса

Простейшим дефектом в графене является точечный дефект Стоуна–Уэльса (SW) - кристаллографический дефект в углеродных нанотрубках и графене, и, как полагают, имеет важное значение для механических свойств нанотрубки. Дефект назван в честь Энтони Стоуна и Дэвида Уэльса из Кембриджского университета, которые описали его в статье 1986 года [6] посвящённой изомеризации фуллеренов. Он образуется при повороте одной из

связей углерод-углерод C–C на угол 90° , в результате чего четыре шестиугольника преобразуются в два семиугольника и два пятиугольника (см. рис. 18). Длина связи C–C в графене 1.42 \AA , после образования данного дефекта длина развернутой связи уменьшается $\approx 0.03 \text{ \AA}$.

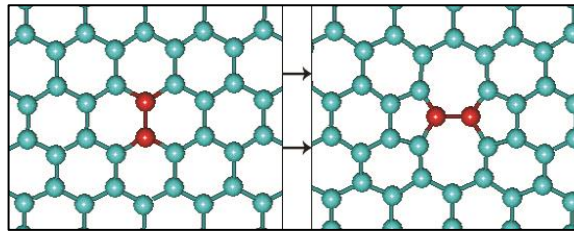


Рис. 18. Схема образование дефекта SW



Рис. 19. Искажение структуры посредством введения дефекта SW: а) синусоподобное; б) косинусоподобное

Известно, дефекты SW оказывают существенное влияние на структурные и электрические характеристики графена. Они нарушают симметрию решетки, делая две подрешетки неэквивалентными и тем самым приводя к появлению запрещенной зоны в электронном спектре. Дефекты SW представляют интерес как центры предпочтительной абсорбции различных атомов. Известно, после образования дефекта SW структуре не остается плоским [7]: существуют конфигурации с более низкой энергией, в которой атомы повернутой связи C–C смещаются перпендикулярно слою на $\approx 0.3 \text{ \AA}$ в противоположных направлениях, что влечет за собой смещение других атомов, и приводит к волнообразному синусоподобному искажению (рис. 19, а). Наряду с этим имеется еще конфигурация – косинусоподобная – образуется в результате поперечного смещения на $\approx 0.5 \text{ \AA}$ в одном направлении и соответствует седловой точке поверхности потенциальной энергии для переходов между двумя вырожденными синусоподобными конфигурациями (рис. 19, б).

3.2 Линейные дефекты

Второй тип дефектов – линейные. Они вызывают деформацию графенового слоя вдоль линии. Представителями этого класса дефектов являются комбинированные дефекты 5-7 и 4-8. На рисунке 20 наблюдаем чередование комбинированных дефектов 5-7 вдоль линии.

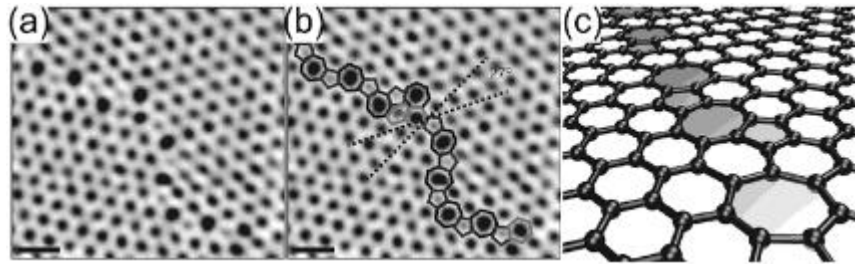


Рис. 20. Дефекты вдоль линии на графеновой подложке (рис. сделан просвечивающим растровым электронным микроскопом [23])

При наличии в графеновом листе такого типа дефекта, искаженной оказывается структура всего слоя – слой перестает быть плоским даже вдали от дефекта. Примерами таких дефектов могут служить наноконусы, нанохорны, гиперболоиды и т.д.

Рассмотрим образование линейных дефектов, состоящий из совместного расположения дефектов 5-8 (Рис. 21, а), 5-7 (Рис. 21, б), на графеновом листе.

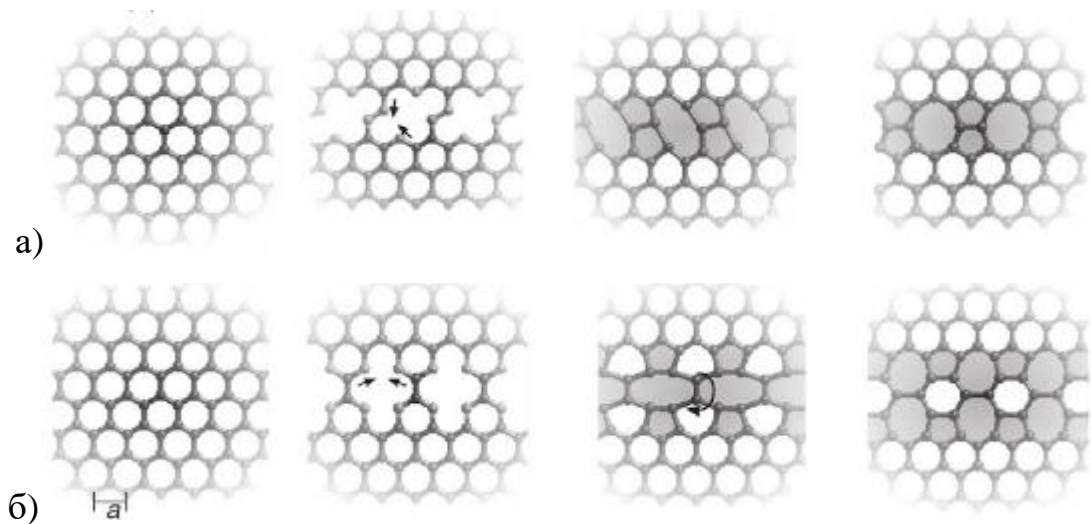


Рис. 21. Представлены образования 2-х видов линейных дефектов

Такие дефекты образуются при стыке двух листов на различных подложках. В частности, рассмотрим снимок ПРЭМ на рисунке 17, стыковка листов на подложке Ni(1 1 1).

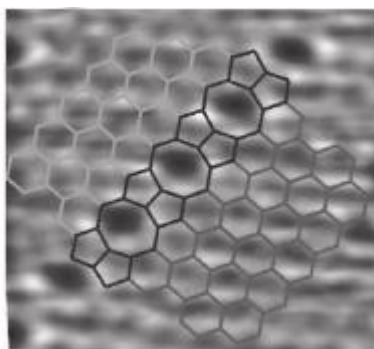


Рис. 22. Снимок сделанный с помощью ПРЭМ, стыковка листов графена на подложке Ni(1,1,1)

Линейные дефекты часто образуются на подложках Ir(111), Pt(111), 6H-SiC(0001), Ru(111), из-за рассогласования постоянных решеток что локальное атомное окружение атомов углерода периодически изменяется, в результате формируется так называемая структура муара. Картина Муара - картина, возникающая при наложении двух периодических сетчатых рисунков [24]. Исключительной подложкой является Ni(111), кристаллическая решетка которой соответствует решетке графена, и, в такой структуре отсутствует картина Муара [25].

3.4 Структуры на основе дефектов

Наноконусы

Углеродные наноконусы – это УНС, образованные введением в графеновый лист нескольких дисклинаций (чаще от 1 до 5), на рисунке 23 представлен лист, с двумя зеркально расположенными дисклинациями. Такое число дисклинаций приводит к появлению структуры с почти конической геометрией, у которой положительная гауссова кривизна сосредоточена вблизи вершины она стремится к нулю[3].

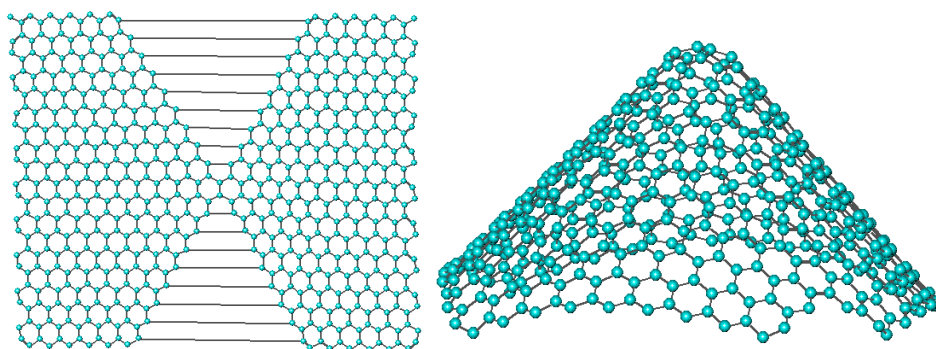


Рис. 23. Углеродный наноконус, полученный введением двух 60° -х дисклинаций в графитовую плоскость. Минимизация статических напряжений приводит к конусообразной асимптотике

УНС с отрицательной кривизной: однополостный гиперboloид.

Форма УНС прямо определяется наличием и расположением дисклинаций. Помимо простых выпуклых структур могут существовать и структуры с отрицательной гауссовой кривизной. Такие структуры наблюдались впервые при синтезе одностеночных углеродных нанотрубок. Возможным источником происхождения отрицательной кривизны являются отрицательные дисклинации, представляющие собой кольца из семи (или большего числа) атомов углерода.

Рассмотрим две отрицательные дисклинации равной мощности (для определенности, семиугольные кольца), симметрично расположенные внутри трубки (рис.24). Пусть расположение семиугольников таково, что получившаяся поверхность является аксиально-симметричной относительно плоскости кольца, что справедливо для четного числа дефектов. Тогда эта поверхность будет с хорошей точностью являться однополостным гиперboloидом[5].

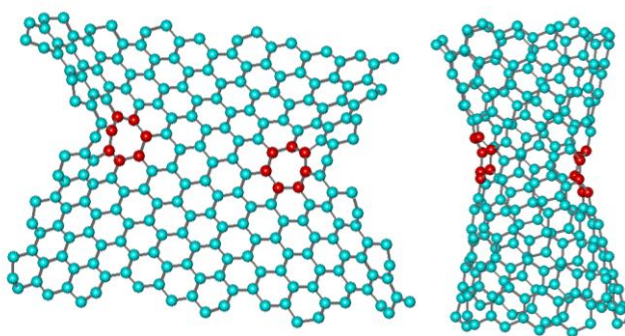


Рис. 24. а) графеновая плоскость с внедренными семиугольными дефектами;
б) однополостный гиперboloид

Дефекты в нанотрубках

Углеродные нанотрубы, зачастую имеющие диаметры меньше 10 нм, попадают в диапазон размеров, где становятся важными квантовые эффекты, и это в комбинации с их необычной симметрией привело теоретиков к предсказанию некоторых замечательных свойств. Проводящие ток нанотрубки могут выдерживать плотности тока в 10^2 - 10^3 раза выше, чем обычные металлы, а полупроводниковые нанотрубки можно электрически включать и выключать посредством поля, генерируемого электродом, что позволяет создавать полевые транзисторы.

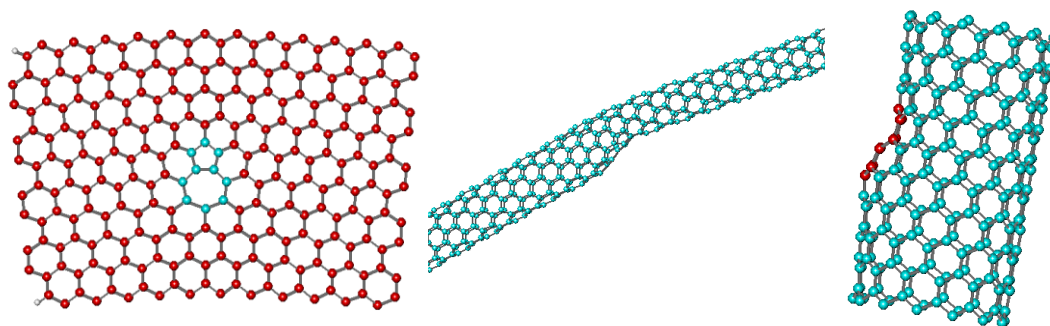


Рис. 25. Введение дефектов (5-7)

С изменением ориентации шестиугольников по отношению к оси нанотрубки меняется ее электронный спектр, положение уровня Ферми, ширина оптической щели и т.п. В частности, для приведенного на рис. случая, слева относительно изгиба нанотрубка должна быть металлической, а справа - полупроводниковой. Таким образом, эта изогнутая нанотрубка должна представлять собой молекулярный гетеропереход металл-полупроводник (рис. 26).

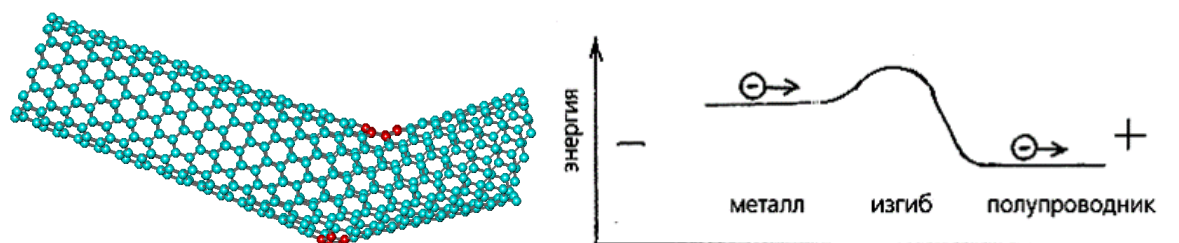


Рис. 26. Структура локтевого соединения нанотрубок (а) и изменение потенциального барьера для электронов проводимости.

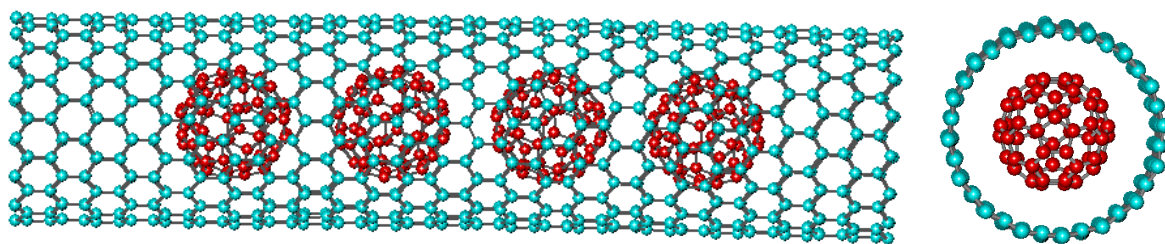


Рис. 27. Углеродный пипод - наноструктура, состоящая из C60 и нанотрубки.

На рис. 27 показана само организованная наноструктура, состоящая из углеродной нанотрубки и внедренного в нее фуллерена C60. Фуллерены, содержащиеся в нанотрубках, способны оказывать влияние на электрические свойства нанотрубок.

Неуглеродные нанотрубки

Помимо углеродных нанотрубок, так же получили широкое распространение нанотрубки составов B-C-N, C-N, B-N. Нанотрубки из нитрида бора BN, образованные сворачиванием плоской структуры B-N «белый графен», рассмотренной в главе 1.1.1(рис. 5), подразделяются по форме на цилиндрические. Далее перечисли менее известные, нанотрубки которые имеют состав: WS₂, WSe₂, NbSe₂, MoS₂, MoTe₂, CuO, CdS, ZnTe, SiGe, CuS, CdTe. Очень перспективными в практическом отношении являются нанотрубки на основе дихлорида никеля NiCl₂, имеющего слоистую структуру, особенностью которой является ферро – и антиферромагнитный типы спинового упорядочения внутри и между слоями соответственно.

3.5 Новые квазидвумерные углеродные структуры

Рассмотрим структуру с двумя дефектами SW (см. рис. 28). Согласно данным работы [8], в данной конфигурации дефекты SW отталкиваются. Проверим это с помощью программы HyperChem. Структура с одним дефектом SW имеет энергию равную $E(1) = 11.79$ эВ, а структура графена без дефектов имеет энергию $E(0) = 9.05$ эВ, разница энергий $\Delta E = 2.74$ эВ, энергия структуры двумя дефектами равна $E(2) = 15.91$ эВ. И по стандартной формуле для энергии связи двух частиц $E_{int} = E(2) + E(0) - 2 * E(1)$. И так, в нашем случае $E_{int} =$

1.38 эВ, т.к. $E_{int} > 0$, дефекты отталкиваются (положительная величина E_{int} отвечает отталкиванию, а отрицательная – притяжению).

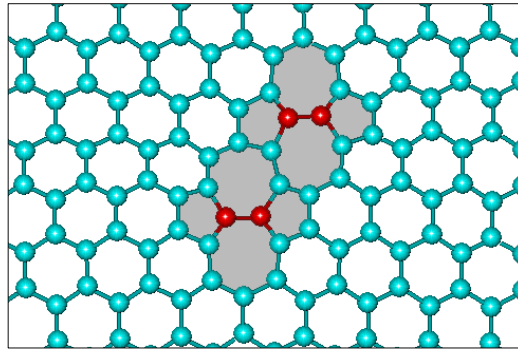


Рис. 28. Графеновая структура с двумя дефектами SW.

Транслируем дефекты, изображенные на рис. 28 вдоль и перпендикулярно их направлению. Результат трансляции представлен на рис. 29, при моделировании была рассмотрена структура, состоящая из 125 атомов углерода. Данная дефектная структура состоит из 5- и 7-угольных колец и соответственно вырезая из структуры полосу и склеивая, можно получить дефектную углеродную нанотрубку, далее в работе будем эту структуру «GM_1» (Graphene Modification – измененный графен). Структура уже была представлена нами ранее в [29].

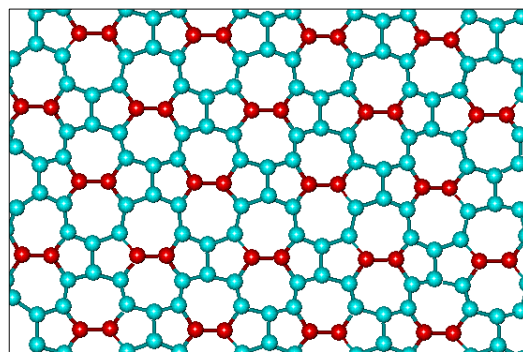


Рис. 29. Дефектная структура из 5- и 7-угольных колец. «GM_1»

Другой вариант формирования структуры из дефектов SW состоит в чередовании дефектных и бездефектных полос (см. рис. 30), на котором изображена структура, состоящая из 5-, 6- и 7-угольных колец, этой структуре дадим название - «GM_2». В литературе известна, ранее упомянутая, дефектная графеновая структура фаграфен [9] отличающаяся от рассмотренных нами структур, содержащих дефект SW (см. рис. 6).

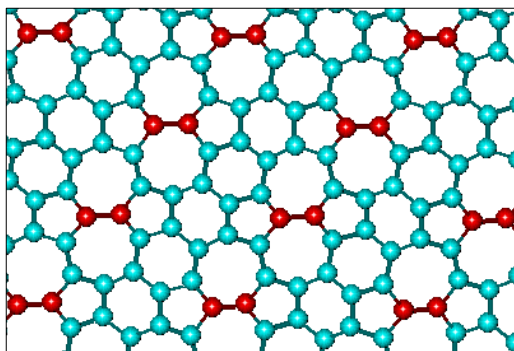


Рис. 30. Дефектная структура из 5-, 6- и 7- угольных колец. «GM_2»

И, наконец, структура «GM_3», представленная на рис. 31, так же образованная дефектами SW.

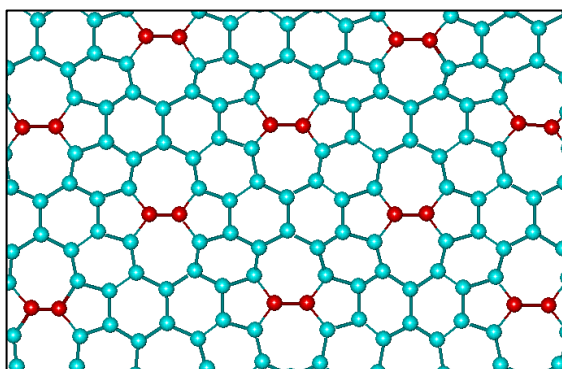


Рис. 31. Дефектная структура из 5-, 6- и 7- угольных колец. «GM_3»

Ниже приведем таблицу полных энергий выше описанных структур, геометрически оптимизированных при температуре близкой к нулю в силовом поле ММ+.

Таблица №1

	Графен	Фаграфен	GM_1	GM_2	GM_3
Количество атомов в сверхъячейке	125	128	125	126	126
Полная энергия, эВ	3.45	12.20	16.94	13.33	12.33

Энергии новых структур не на много больше энергии теоретически предсказанной структуры «Фаграфен», на основе этих данных можно

предположить, что существование структур «GM», впервые полученных компьютерными методами возможно.

Вывод

1. В молекулярном конструкторе HyperChem построены различные углеродные структуры и изучены их поведение в трехмерном пространстве.
2. Изучены влияния дефектов на механические свойства структуры.
3. Получены три квазидвумерные структуры, методом внедрения дефектов SW на графеновую поверхность.

Литература

1. Physicists patent detonation technique to mass-produce graphene. <http://www.k-state.edu>. [В Интернете] (25 Янв 2017).
2. Rollings E. J., Phys. Chem. Solids, Т. 67 № 2172 (2006).
3. Елецкий А. В., УФН, Т. 181, №3, 233-268 (2011).
4. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки - строение, свойства, применения. М.: «Бином» (2006).
5. П. Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. Пер. с англ. М.: Техносфера (2003).
6. Stone, A. J.; Wales, D. J., Chemical Physics Letters 128 (5-6): 501–503. (1986).
7. Подливаев А. И., Опенов Л. А., ФТТ 57, 802 (2015).
8. J. Ma, D. Alfe, A. Michaelides, and E. Wang, Phys. Rev. B 80, 033407 (2009).
9. Zhenhai Wang, Nano Lett., pp-6182–6186 (2015).
10. Sofo, J. O., A. S. Chaudhari, G. D. Barber, Phys. Rev. B. V. 75. P.153401 (2007).
11. Burke K., Werschnik J., Gross E. K. U., J. Chem. Phys. 123, 062206 (2005).
12. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел / Пер. с англ. — М.: Мир
13. Ona-Ruales J. O. and Ruiz-Morales Y., J. Phys. Chem. A, 118, 5212–5227 (2014).
14. Slater J. C., Koster G. F., Jun. Vol. 94, no. 6. Pp. 1498–1524 (1954).
15. Katsnelson M.I., New York: Cambridge University Press, p 366 p. (2012).
16. Wallace P.R., Phys. Rev. 71, 622–634 (1947)
17. Елецкий А. В., Искандарова И. М., УФН том 181, №3 235 – 268 стр. (2011).
18. Герт А.В., Моделирование электронных состояний и оптических процессов в кремниевых наноструктурах. Диссертация (2016).
19. X.-L.Sheng et al., J. Appl., Phys. 112, 074315 (2012).
20. Браже Р.А., Мефтахутдинов Р.М., Журнал технической физики, том 86 (2016).
21. Белоненко М. Б. Известия ран. Серия физическая, том 75, № 12, с. 1680–1682 (2011).

22. Bostwick A. et al., New J. Phys. 9, 385 (2007)
23. Luis E. F. Foa Torres, Stephan Roche, Jean-Christophe Charlier, Introduction to Graphene - Based Nanomaterials, (2014)
24. Муаровый узор <https://ru.wikipedia.org>
25. Федоров А. В., Варыхалов А.Ю., ФТТ том 53, вып.9 (2011)
26. Jean-Christophe Charlier. Electronic and transport properties of nanotubes. (2007)
27. Jean-Christophe Charlier. Презентация: «Quantum transport in carbon nanotubes» (2007)
28. Матвеев Г. А. «Компьютерный дизайн углеродных наноструктур», XLIV итоговая студенческая научная конференция УДГУ, с. 22-23 (2016)
29. Матвеев Г. А. «Графеновые структуры с дефектами Стоуна - Уэльса». Материалы международного молодежного форума «Ломоносов 2017» (МГУ) [Электронный ресурс].