

07,18

Механические свойства объемных углеродных наноматериалов

© Ю.А. Баимова¹, Р.Т. Мурзаев¹, С.В. Дмитриев^{1,2}

¹ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: julia.a.baimova@gmail.com

(Поступила в Редакцию 21 февраля 2014 г.
В окончательной редакции 10 апреля 2014 г.)

Объемные углеродные наноматериалы, открывающие перспективы для создания нового поколения суперконденсаторов, активно исследуются в течение последних лет, но их механические свойства и структура в настоящее время остаются малоизученными. В связи с этим методом молекулярной динамики исследовано влияние гидростатического и одноосного сжатия на механические свойства и структуру трех объемных наноматериалов, состоящих из 1) свернутых чешуек графена; 2) коротких углеродных нанотрубок; 3) фуллеренов C_{240} . Показано, что прочность материала и его устойчивость к графитизации зависят от составляющих его структурных единиц. При больших степенях деформации наиболее прочным является материал, состоящий из свернутых листов графена, в то время как при плотности материала меньше 2.5 g/cm^3 наиболее прочным является наноматериал, состоящий из молекул фуллерена. Различия механических свойств рассмотренных материалов объясняются особенностями их структуры.

Ю.А. Баимова благодарит грант Российского научного фонда (проект № 14-13-00982), Р.Т. Мурзаев благодарит грант РФФИ № 14-02-97029_р_поволжье_а, С.В. Дмитриев благодарит поддержку Программы Правительства РФ 5-100-2020. Расчеты произведены на суперкомпьютере Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. Введение

В настоящее время активно развивается технология создания новых объемных углеродных наноматериалов, состоящих из молекул фуллерена (фуллериты), из клубков углеродных нанотрубок (УНТ), из смятых чешуек графена и др. [1–5]. Большой интерес представляют такие свойства этих материалов, как сверхпроводимость [6], полевая эмиссия [7], несмачиваемость поверхности [8], ультравысокая удельная поверхность в сочетании с электропроводностью [9]. Рассматриваются возможности использования данных материалов для создания суперконденсаторов [9] или электродов в устройствах преобразования энергии [10]. Разрабатываются достаточно экономичные и экологически чистые способы получения подобных материалов [9].

Графит, а также объемные углеродные наноматериалы на основе фуллерена, УНТ и чешуек графена образованы действием слабых межатомных сил Ван-дер-Ваальса, соединяющих структурные элементы, собранные ковалентными связями. Возможность существования высокопрочных трехмерных углеродных форм, построенных на основе только ковалентных связей, таких как шварциты (schwarzites) [11,12], полибензены [13], пористые графены [14], была показана теоретически. Эти материалы можно классифицировать, основываясь на типе химической связи, а также на количестве ближайших соседей, с которыми каждый атом образует ковалентную связь [15,16].

Простой способ синтеза объемного наноматериала, построенного из скомканных чешуек графена,

обладающего ультравысокой удельной поверхностью ($3523 \text{ m}^2/\text{g}$) и высокой проводимостью, был предложен в работе [9]. Анализ структуры показал, что такой материал состоит из множества дефектных/смятых листов графена размером в несколько нанометров. Было показано, что в данной структуре преобладают атомы углерода с гибридизацией sp^2 , в то время как sp^3 - или sp -гибридизация представлена мало. Однако материал, созданный с использованием подхода [9], помимо смятых чешуек графена может включать и другие нанополиморфы углерода, такие как фуллерены или УНТ.

Особый интерес представляют механические свойства объемных углеродных наноматериалов и их изменение под действием деформации. Механические свойства отдельных составляющих, таких как фуллерены, УНТ и двумерный графен, интенсивно исследовались в последние десятилетия как экспериментально, так и теоретически [17–29]. В работе [30], где исследовалось влияние деформации на физические свойства фуллеренов C_{240} , было показано, что даже небольшая деформация приводит к смещению электронных спектров. В [31] при исследовании шварцита под действием внешнего гидростатического давления методом молекулярной динамики (МД) было показано, что его объемный модуль составляет $B = 70 \text{ GPa}$ при $T = 300 \text{ K}$ и плотности $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$. Объемный модуль фуллерита C_{60} быстро возрастает с увеличением давления и при $T = 300 \text{ K}$ составляет $B = 6.8$ и $8.7\text{--}9.5 \text{ GPa}$ для двух различных кристаллических фаз [32]. Значительная разница в модулях упругости для фуллеритов C_{60} и C_{70} была показана методом ультразвуковых измерений в интервале

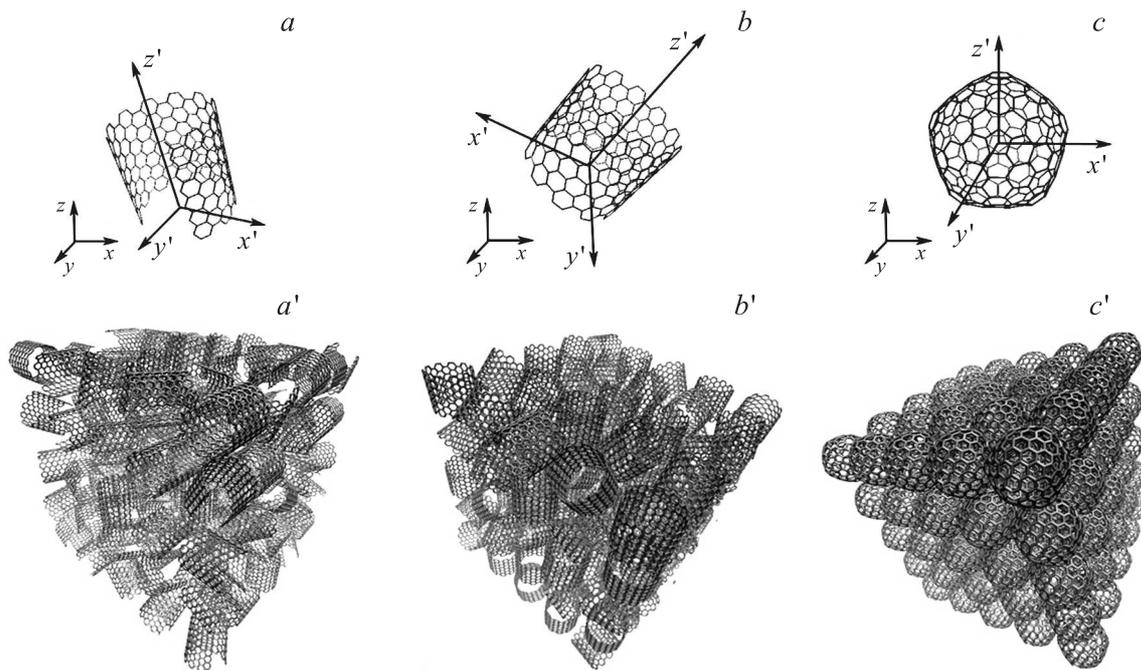


Рис. 1. Основные структурные единицы исследуемых наноматериалов: *a* — согнутых графеновых чешуек C_{252} , *b* — коротких УНТ C_{264} , *c* — фуллеренов C_{240} . *a'*–*c'* — ячейки моделирования, состоящие из соответствующих структурных единиц.

температур 77–340 К при различных гидростатических давлениях до $p = 2.5 \text{ GPa}$ [33].

Атомистическое моделирование широко используется для определения влияния различных факторов на механические свойства 2D- и 3D-углеродных структур [21–24,34–37].

Целью настоящей работы является изучение механических свойств и структурных изменений объемных углеродных наноматериалов под действием гидростатического и одноосного сжатия. Эта задача решается путем атомистического моделирования для трех углеродных наноматериалов, состоящих из согнутых чешуек графена, коротких УНТ и фуллеренов.

2. Описание модели

В работе исследуются механические свойства трех объемных наноматериалов, состоящих из 1) согнутых чешуек графена — M_{GR} (рис. 1, *a*); 2) коротких углеродных нанотрубок — M_{CNT} , длина которых равна их диаметру, $h = l = 14 \text{ \AA}$, (рис. 1, *b*); 3) фуллеренов C_{240} — M_F , называемого фуллеритом (рис. 1, *c*). Отметим, что согнутая чешуйка графена получена из короткой углеродной нанотрубки удалением 12 атомов углерода в направлении ее оси. Расчетные ячейки, использованные в МД-моделировании трех материалов (M_{GR} , M_{CNT} и M_F), представлены на рис. 1, *a'*–*c'* соответственно. Ячейки включают $5 \times 5 \times 5$ структурных единиц вдоль направлений x , y и z соответственно. Структурные элементы всех трех материалов были ориентированы в пространстве случайным образом. Ввиду высокой симметрии молекул фуллерена можно считать, что M_F является

кристаллическим телом, в то время как M_{GR} и M_{CNT} не обладают трансляционной симметрией. Во всех случаях использовались периодические граничные условия вдоль направлений x , y и z .

Начальная структура для M_{GR} , M_{CNT} и M_F имеет плотность и объем соответственно равные $\rho = 0.60 \text{ g/cm}^3$, $V = 26.2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$, $\rho = 0.61 \text{ g/cm}^3$, $V = 10.8 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$; $\rho = 0.60 \text{ g/cm}^3$, $V = 10.0 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3$.

Моделирование проводилось с использованием пакета LAMMPS [38] с адаптированным эмпирическим потенциалом межмолекулярного взаимодействия AIREBO [39]. Данный потенциал был успешно использован для исследования тепловых и механических свойств различных углеродных систем, таких как углеродные нанотрубки и графен [22,40–42]. Потенциал Леннарда–Джонса, входящий в потенциал AIREBO, имеющий минимум на расстоянии $r = 3.4 \text{ \AA}$ глубиной 0.024 eV , используется для описания парных межатомных сил Ван-дер-Ваальса. Уравнения движения атомов интегрировались по методу Верле четвертого порядка точности с шагом интегрирования 0.2 fs . Термостат Носе–Хувера использовался для поддержания в системе температуры 300 K .

Расчетная ячейка подвергалась действию деформационно-контролируемого гидростатического ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon$) и одноосного ($\epsilon_{xx} = \epsilon$, $\epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = 0$) сжатия, где $\epsilon \leq 0$ — параметр, монотонно возрастающий со скоростью $\dot{\epsilon} = 0.02 \text{ ps}^{-1}$. Тестовые расчеты с меньшими значениями скорости деформации (в 4 и 8 раз) не выявили заметного изменения результатов. Гидростатическое давление $p = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$, напряжения σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} и плотность материала ρ определялись в

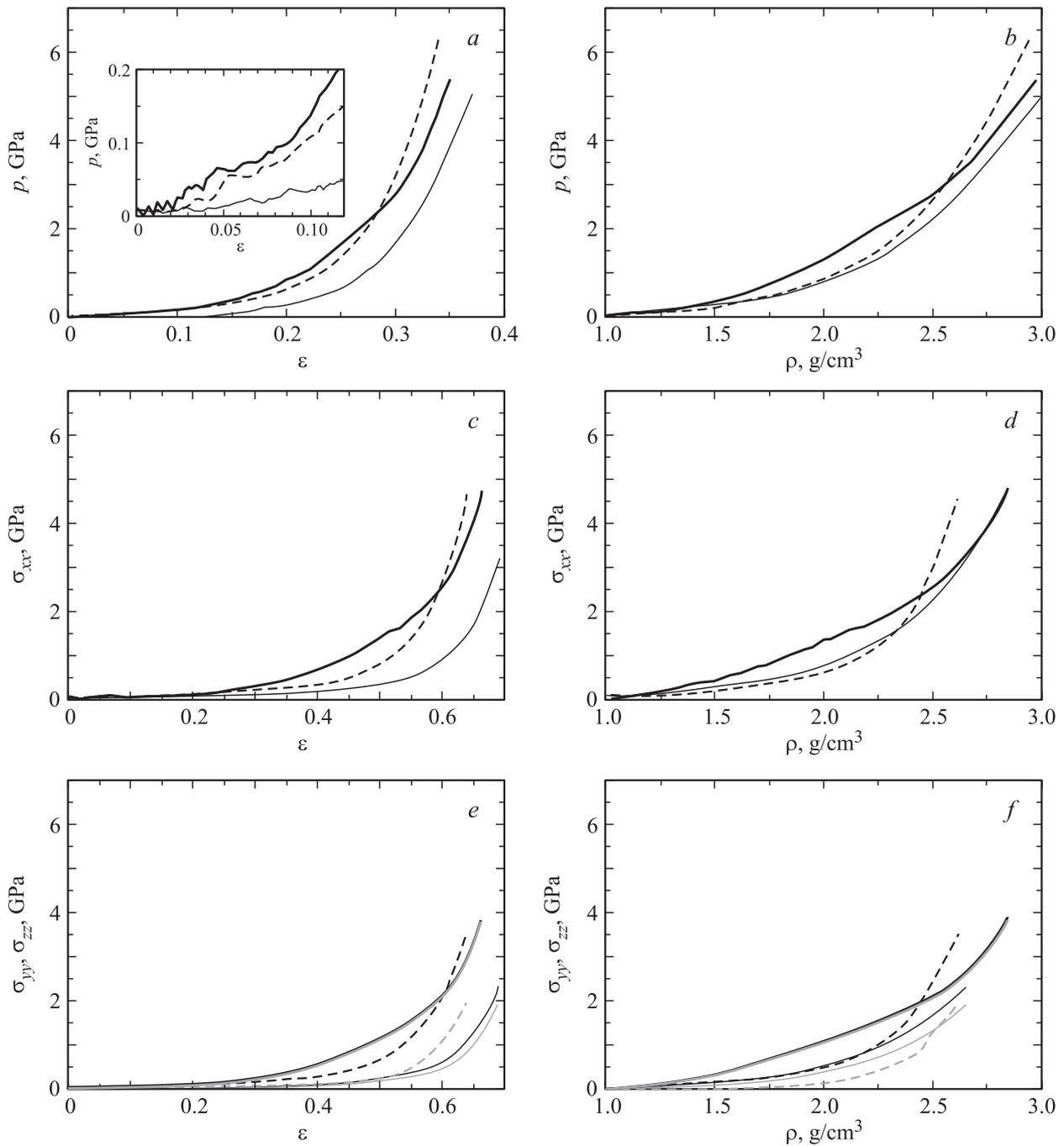


Рис. 2. Кривые напряжение–деформация (*a, c, e*) и кривые зависимости напряжения от плотности материала (*b, d, f*) для M_{GR} (штриховые линии), M_{CNT} (тонкие сплошные линии) и M_F (жирные сплошные линии). На частях *e, f* черные кривые соответствуют напряжению σ_{yy} , серые кривые — напряжению σ_{zz} .

процессе деформирования. Объемный модуль оценивался как $B = \rho(\Delta p/\Delta \rho)$.

3. Результаты моделирования

На рис. 2 показаны кривые напряжение–деформация (*a, c, e*) и напряжение–плотность (*b, d, f*) для M_{GR} , M_{CNT} , и M_F . Отметим, что рис. 2, *a, b* соответствует гидростати-

ческому, а рис. 2, *c–f* — одноосному сжатию. Как было отмечено выше, начальная плотность всех материалов составляет около 0.6 g/cm^3 , однако при такой плотности отдельные структурные элементы, составляющие объемный материал, не взаимодействуют друг с другом, поскольку удалены на расстояния, превышающие дальное действие потенциалов межатомного взаимодействия. Было обнаружено, что взаимодействие структурных элементов начинается только при плотности

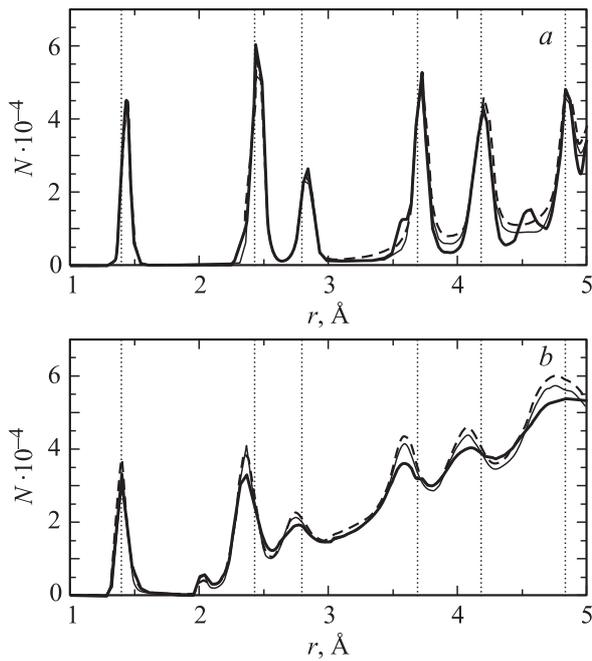


Рис. 3. Функция радиального распределения в случае гидростатического сжатия при плотности $\rho = 1.0$ (a) и 2.7 g/cm^3 (b) для материалов M_F (жирная сплошная линия), M_{CNT} (тонкая сплошная линия) и M_{GR} (штриховая линия).

$\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, когда они сближаются на расстояние, на котором начинают действовать силы Ван-дер-Ваальса. Такое заключение было сделано на основе изучения зависимости главных напряжений от плотности материала во всем интервале исследованных плотностей (от 0.6 до 3 g/cm^3). Было получено, что ненулевые напряжения наблюдаются только при плотности свыше 1 g/cm^3 . Естественно принять, что нулевой уровень деформации ($\epsilon = 0$) соответствует плотности $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$, что будет использовано далее. Все три материала были продеформированы до плотности около 3 g/cm^3 , что выше плотности графита ($2.09\text{--}2.23 \text{ g/cm}^3$), но ниже плотности алмаза ($3.5\text{--}3.53 \text{ g/cm}^3$) [43].

Из вставки к рис. 2, a видно, что M_F показывает линейную зависимость между ρ и ϵ вплоть до $\epsilon = 0.08$, в то время как M_{GR} и M_{CNT} являются негуковскими материалами и демонстрируют нелинейную зависимость $\rho \sim \epsilon^2$ для малых ϵ . Кривая напряжение–деформация позволяет оценить объемный модуль упругости M_F , который составляет $B \sim 0.35 \text{ GPa}$.

При гидростатическом сжатии фуллерит обладает наибольшей прочностью (т.е. деформируется при наибольшем напряжении) до $\rho \approx 2.5 \text{ g/cm}^3$, однако выше этой плотности наиболее прочным из всех рассмотренных

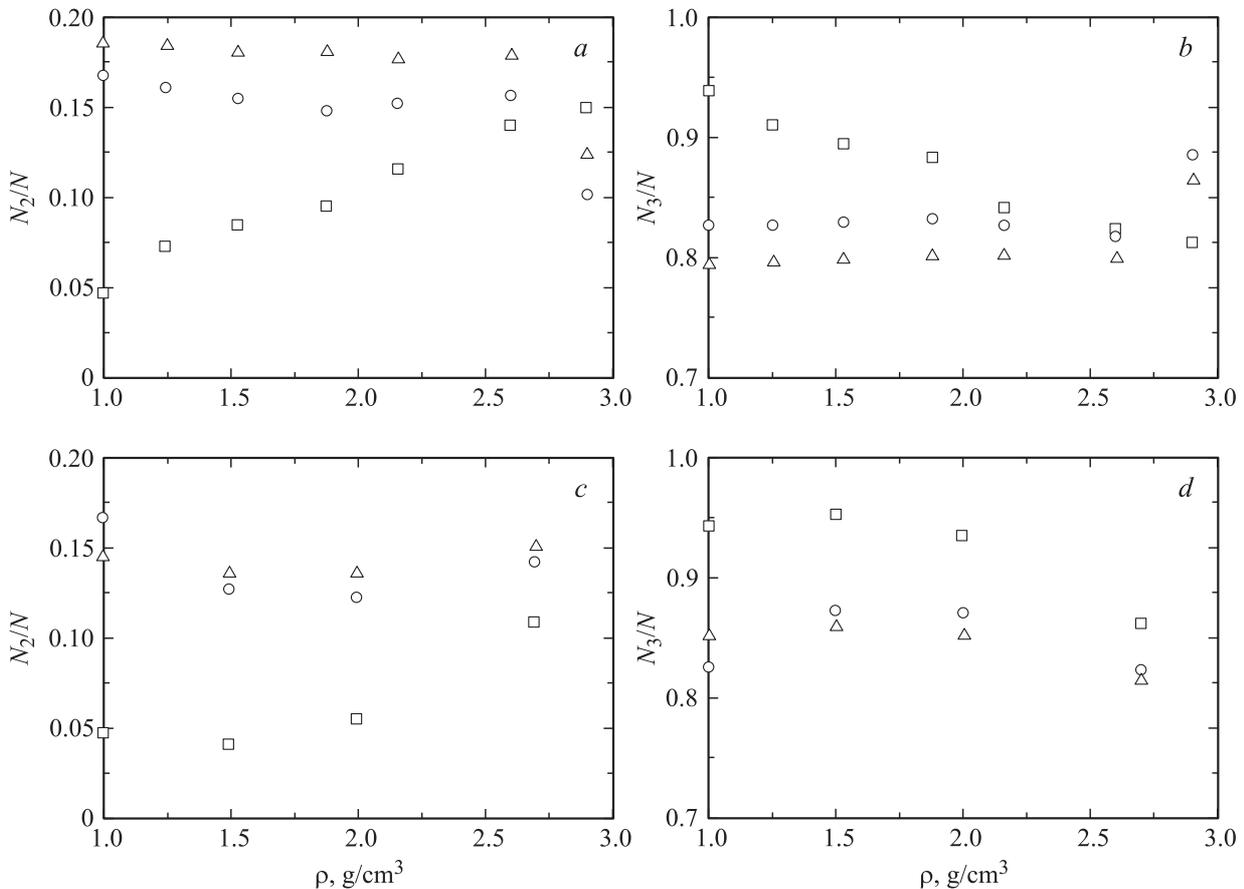


Рис. 4. Относительное количество атомов, имеющих двух N_2/N (a, c) и трех N_3/N (b, d) ближайших соседей соответственно, для материалов M_{GR} (треугольники), M_{CNT} (кружки) и M_F (квадраты) в случае гидростатической деформации (a, b) и одноосного сжатия (c, d).

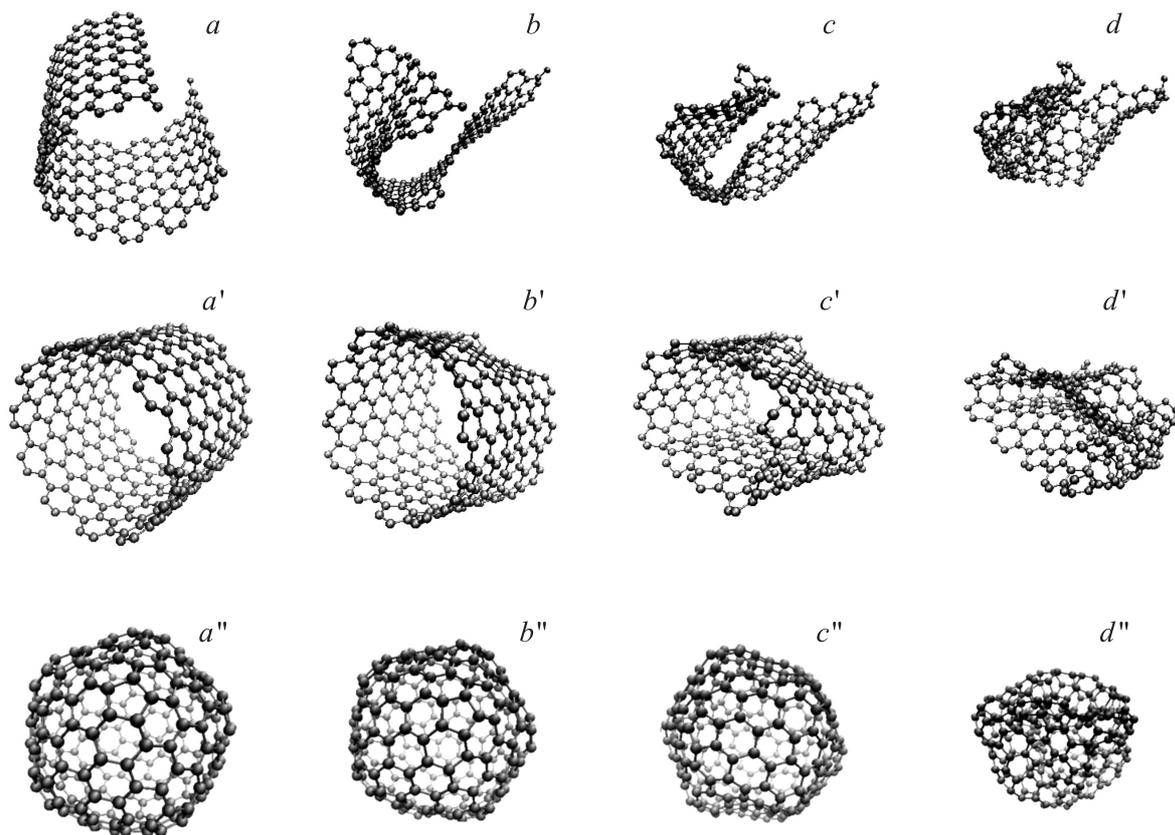


Рис. 5. Деформация единичного элемента каждого из трех материалов при различной плотности (в g/cm^3): $a-d$ — M_{GR} , $\rho = 0.2, 1.0, 1.5, 2.9$; $a'-d'$ — M_{CNT} , $\rho = 0.6, 1.0, 1.5, 2.9$; $a''-d''$ — M_F , $\rho = 0.9, 1.3, 2.0, 2.9$ соответственно.

материалов становится M_{CNT} . Аналогичная зависимость наблюдается и для одноосного сжатия. В зависимости от типа материала изменяется поведение кривых напряжений σ_{yy} и σ_{zz} . Как видно из рис. 2, e , для M_F кривые совпадают, для M_{CNT} наблюдается небольшая разница в напряжениях, а для M_{GR} напряжения σ_{yy} и σ_{zz} заметно различаются. Более высокая степень анизотропии M_{GR} в плоскости, перпендикулярной направлению сжатия, может быть связана с более рыхлой структурой данного материала, структурные элементы которого имеют возможность расплываться.

Различия отклика рассматриваемых материалов на деформацию могут быть связаны с особенностями их структуры. На рис. 3 представлены функции радиального распределения атомов углерода для M_{GR} , M_{CNT} и M_F при $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ (a) и после гидростатического сжатия до $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$ (b). Первые шесть координационных сфер недеформированного бесконечного листа графена показаны вертикальными пунктирными линиями. Отметим, что для двумерного материала более естественно говорить не о координационных сферах, а о координационных окружностях, но в литературе по графену нередко используется первый из терминов. Рис. 3, a представляет информацию о структуре с невзаимодействующими структурными единицами, когда напряжение равно нулю, при этом видно, что фуллерит имеет дополнитель-

ный пик вблизи $r = 4.5 \text{ \AA}$. Этот пик связан с наличием у фуллеренов дефектов дисклинационного типа колец, образованных пятью валентными связями, по сравнению с шестью связями в бездефектных структурах. Данный дополнительный пик исчезает в процессе деформации (рис. 3, b). При больших деформациях наблюдается размытие координационных пиков, которое в наибольшей степени заметно для M_F (по сравнению с M_{CNT} и M_{GR}). При $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$ у всех трех материалов наблюдается появление небольшого пика вблизи $r = 2 \text{ \AA}$, что связано с действием отталкивательной части потенциала Леннарда–Джонса, описывающего действие сил Ван-дер-Ваальса, достигающих больших значений на столь малых расстояниях. Аналогичные результаты наблюдались для одноосного сжатия.

На рис. 4 показано относительное количество атомов N_k/N как функция плотности для M_{GR} , M_{CNT} и M_F для гидростатического (a, b) и одноосного сжатия (c, d). Здесь N_k — число атомов с k ближайшими соседями, а N — количество атомов в расчетной ячейке. Отметим, что в настоящей работе приведены результаты для двух значений координационного числа: $k = 2$ (a, c) и 3 (b, d). Как видно из рисунка, при обоих видах деформации для M_F происходит заметное увеличение количества атомов, имеющих двух соседей, и уменьшение количества атомов, имеющих трех соседей. Для M_{GR} и M_{CNT} изменение

координационных чисел атомов происходит значительно слабее. При небольших степенях деформации для M_{GR} и M_{CNT} можно отметить уменьшение количества атомов с $k = 2$ и увеличение количества атомов с $k = 3$, что связано с появлением новых химических связей на краях свернутых пластин графена и УНТ.

Представляется интересным рассмотреть деформацию единичного элемента, выбранного вблизи центра ячейки моделирования, для каждого из трех материалов. В качестве примера выбран случай гидростатической деформации. На рис. 5 представлены чешуйка графена при $\rho = 0.2, 1.0, 1.5, 2.9 \text{ g/cm}^3$ ($a-d$), углеродная нанотрубка при $\rho = 0.6, 1.0, 1.5, 2.9 \text{ g/cm}^3$ ($a'-d'$) и фуллерен при $\rho = 0.9, 1.3, 2.0, 2.9 \text{ g/cm}^3$ ($a''-d''$). Как видно из рисунка, легче всего происходит деформация свернутой пластины графена, в то время как фуллерен дольше всего сопротивляется деформации и сохраняет почти идеальную форму до плотности $\rho \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$, что и объясняет наибольшую прочность M_F на начальных стадиях деформации. Однако при больших степенях деформации УНТ схлопываются и образуют устойчивую конфигурацию, вследствие чего при плотности выше $\sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ этот материал становится наиболее прочным.

4. Заключение

В работе методом МД исследованы механические свойства трех объемных углеродных наноматериалов, состоящих из согнутых чешуек графена, углеродных нанотрубок и фуллеренов, при гидростатическом и одноосном сжатии.

В процессе как гидростатической, так и одноосной деформации происходит формирование связей Ван-дер-Ваальса между структурными элементами материалов, а также возникновение новых химических связей между атомами на краях чешуек графена и нанотрубок, что находится в соответствии с ранее полученными для УНТ результатами [44]. Обнаруженное в данной работе увеличение жесткости и прочности материала под действием сжатия, происходящее вследствие формирования сгибов и складок отдельных листов, что является препятствием для дальнейшей деформации, — уникальное свойство мягких структур [45–47]. Было показано, что на первых стадиях деформации для двух рассмотренных видов нагружения наибольшей прочностью обладает фуллерит, структурные единицы которого сохраняют форму, близкую к сферической, при плотностях до $\sim 2 \text{ g/cm}^3$. Однако по достижении плотности 2.5 g/cm^3 наиболее прочным становится M_{CNT} , структурные единицы которого при большой степени деформации образуют устойчивые конфигурации в виде схлопнувшихся взаимно разориентированных УНТ. Подобные результаты были экспериментально получены для смятого графена [48], аналогом которого в настоящей работе является структура M_{GR} , однако полного исследования механических свойств объемных углеродных материалов, составными

элементами которых являются различные полиморфы углерода, в литературе представлено не было.

При малых деформациях материал на основе фуллеренов показывает линейную зависимость между деформацией и напряжением, в то время как два других материала являются негуковскими, так что напряжения с увеличением деформаций растут квадратично. Такое различие в поведении материалов связано с тем, что при деформации материалов из графеновых чешуек и нанотрубок происходит возникновение новых химических и вандер-ваальсовых связей на ранних этапах деформации. Объемный модуль B_F для малых значений деформации $\varepsilon < 0.08$ составил 0.35 GPa , что существенно меньше значений $8.7\text{--}9.5 \text{ GPa}$, полученных для фуллеренов C_{60} при комнатной температуре [32]. Данное различие в значениях объясняется существенно большим размером молекулы C_{240} по сравнению с C_{60} , что и обуславливает меньшую жесткость первой.

Исследование, представленное в настоящей работе, предполагается продолжить, рассмотрев более реалистичные чешуйки графена, содержащие границы зерен [49] и/или дисклинации [50,51].

Список литературы

- [1] E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, G. Benedek, C. Ducati, J. Robertson. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3359 (2002).
- [2] D. Wei, J. Kivioja. *Nanoscale* **5**, 10 108 (2013).
- [3] J.A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou. *Phys. Status Solidi (RRL)* **8**, 4, 336 (2004).
- [4] X. Zhang, K.K. Yeung, Z. Gao, J. Li, H. Sun, H. Xu, K. Zhang, M. Zhang, Z. Chen, M.M.F. Yuen, S. Yang. *Carbon* **66**, 201 (2014).
- [5] L. Xiao, J. Damien, J. Luo, H.D. Jang, J. Huang, Z. He. *J. Power Sources* **208**, 187 (2012).
- [6] L.D. Rotter, Z. Schlesinger, J.P. McCauley, Jr., N. Coustel, J.E. Fisher, A.B. Smith III. *Nature London* **355**, 532 (1992).
- [7] H. Wang, A.A. Setlur, J.M. Lauerhaas, J.Y. Dai, E.W. Seelig, R.P.H. Chang. *Appl. Phys. Lett* **72**, 2912 (1998).
- [8] Z. Chen, L. Dong, D. Yang, H. Lu. *Adv. Mater.* **25**, 5352 (2013).
- [9] L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu, T. Zhang, K. Leng, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, Y. Chen. *Sci. Rep.* **3**, 1408 (2013).
- [10] P. Simon, Y. Gogotsi. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1094 (2013).
- [11] D. Vanderbilt, J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 511 (1992).
- [12] S. Gaito, L. Colombo, G. Benedek. *Europhys. Lett.* **44**, 525 (1998).
- [13] M. O'Keefe, G.B. Adams, O.F. Sankey. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2325 (1992).
- [14] G. Benedek, L. Colombo, S. Gaito, E. Galvani, S. Serra. *J. Chem. Phys.* **106**, 2311 (1996).
- [15] E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. *New Carbon Materials*, **28**, 273 (2013); E.A. Беленков, В.А. Грешняков. *ФТТ* **55**, 1640 (2013).
- [16] A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii. *Phys. Status Solidi B* **248**, 1879 (2011).
- [17] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Science* **321**, 385 (2008).
- [18] F. Liu, P. Ming, J. Li. *Phys. Rev. B* **76**, 064 120 (2007).

- [19] G. Van Lier, C.V. Alsenoy, V.V. Doren, P. Geerlings. *Chem. Phys. Lett.* **326**, 181 (2000).
- [20] H. Zhao, K. Min, N.R. Aluru. *Nano Lett.* **9**, 3012 (2009).
- [21] S.V. Dmitriev, J.A. Baimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *Comp. Mater. Sci.* **53**, 194 (2012).
- [22] J.A. Baimova, L. Bo, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.A. Nazarov. *Europhys. Lett.* **103**, 46001 (2013).
- [23] Ю.А. Баимова, С.В. Дмитриев, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь. *ФТТ* **54**, 813 (2012).
- [24] С.В. Дмитриев, Ю.А. Баимова, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь. *Письма в ЖЭТФ* **37**, 13 (2011).
- [25] M. Shioya, E. Hayakawa, A. Takaku. *J. Mater. Sci.* **31**, 4521 (1996).
- [26] J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.V. Savin. *Phys. Rev. B* **86**, 035427 (2012).
- [27] М.Б. Белоненко, Н.Г. Лебедев, Н.Н. Янюшкина, М.М. Шакирзянов. *ФТТ* **52**, 1819 (2010).
- [28] Д.В. Завьялов, В.И. Конченков, С.В. Крючков. *ФТТ* **51**, 2033 (2009).
- [29] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **53**, 617 (2011).
- [30] M. Pudlak, R. Pincak, V.A. Osipov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **129**, 012009 (2008).
- [31] V. Rosato, M. Celino, G. Benedek, S. Gaito. *Phys. Rev. B* **60**, 16928 (1999).
- [32] A. Lundin, B. Sundqvist. *Phys. Rev. B* **53**, 8329 (1996).
- [33] O.F. Yagafarov, E.L. Gromnitskaya, A.G. Lyapin, V.V. Brazhkin. *J. Phys.: Conf. Ser.* **215**, 012054 (2010).
- [34] R. Khare, S.L. Mielke, J.T. Paci, S. Zhang, R. Ballarini, G.C. Schutz, T. Belytschko. *Phys. Rev. B* **75**, 075412 (2007).
- [35] Z. Xu. *Nanoscience* **6**, 1 (2009).
- [36] А.В. Савин, О.И. Савина. *ФТТ* **46**, 372 (2004).
- [37] А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов. *ФТТ* **44**, 2158 (2002).
- [38] S. Plimpton. *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [39] S. Stuart, A. Tutein, J. Harrison. *J. Chem. Phys.* **112**, 6472 (2000).
- [40] A.K. Singh, R.G. Hennig. *Phys. Rev. B* **87**, 094112 (2013).
- [41] H. Wang, M. Urmanyu. *Phys. Rev. B* **86**, 205411 (2012).
- [42] S. Zhao, J. Xue. *Phys. Rev. B* **86**, 165428 (2012).
- [43] Graphite Handbook of Mineralogy. V. I. Elements, Sulfides, Sulfosalts / Eds J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols. Mineralogical Society of America, Chantilly, USA (1990).
- [44] M.H. Park, J.W. Jang, C.E. Lee, C.J. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 023110 (2005).
- [45] A. Lobkovsky, S. Gentges, H. Li, D. Morse, T.A. Witten. *Science* **270**, 1482 (1995).
- [46] T. Tallinen, J.A. Astrom, J. Timonen. *Nature Mater.* **8**, 25 (2009).
- [47] K. Matan, R.B. Williams, T.A. Witten, S.R. Nagel. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 076101 (2002).
- [48] J. Luo, H.D. Jang, T. Sun, L. Xiao, Z. He, A.P. Katsoulidis, M.G. Kanatzidis, J.M. Gibson, J. Huang. *ASCNano* **5**, 11, 8943 (2011).
- [49] I.A. Ovid'ko. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **30**, 201 (2012).
- [50] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman. *J. Phys. D* **46**, 345305 (2013).
- [51] I.A. Ovid'ko. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **34**, 12 (2013).