

Границы устойчивости плоского листа графена при деформации в плоскости

С. В. Дмитриев, Ю. А. Баимова¹⁾, А. В. Савин*, Ю. С. Кившарь⁺

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа, Россия

⁺Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 119991 Москва, Россия

*Nonlinear Physics Centre, Australian National University, ACT 0200 Canberra, Australia

Поступила в редакцию 3 февраля 2011 г.

После переработки 21 апреля 2011 г.

В последнее время ведутся интенсивные исследования влияния упругой деформации на механические и физические свойства графена, однако до сих пор не определены границы структурной устойчивости плоского листа графена при его деформации в плоскости. В данной работе эта задача решается путем атомистического моделирования. В трехмерном пространстве компонент тензора плоской деформации, ϵ_{xx} , ϵ_{yy} , ϵ_{xy} , построена поверхность, ограничивающая область устойчивости плоского листа графена без учета тепловых колебаний и влияния граничных условий. В точках данной поверхности рассчитаны значения компонент усилий T_x , T_y , T_{xy} . Показано, что графен оказывается структурно устойчивым вплоть до деформаций порядка 0.3–0.4, но он не устойчив по отношению к деформации сдвига без наличия растягивающих усилий. Кроме того, графен не может сохранять плоскую форму при наличии сжимающих усилий, поскольку его изгибная жесткость равна нулю.

Графен представляет собой плоский моноатомный слой углерода, в котором каждый атом связан валентной связью с тремя соседями, как показано на рис. 1а. Благодаря своим уникальным механиче-

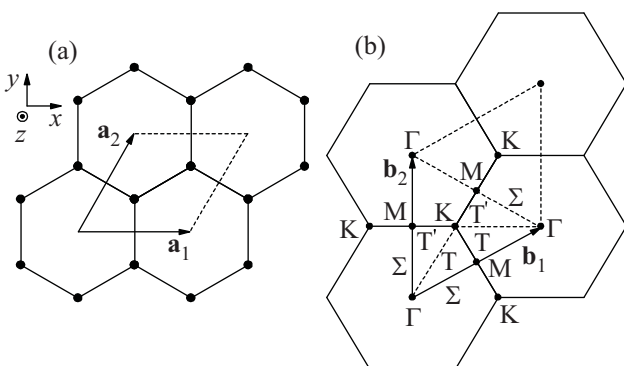


Рис. 1. (а) Кристаллическая решетка графена и вектора трансляции примитивной ячейки, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 содержащей два атома углерода. (б) Обратное пространство решетки графена с первой зоной Бриллюэна, определенной векторами \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 . Заглавными греческими буквами обозначены высокосимметричные точки и направления первой зоны Бриллюэна

ским, физическим и оптическим свойствам графен может найти различные применения в технике. В последние годы ведутся исследования влияния значительной упругой деформации на механические и

физические свойства графена и других наноразмерных углеродных структур, что лежит в русле активно развиваемой технологии упругих деформаций [1]. Например, было обнаружено, что теплопроводность графена и углеродных нанотрубок монотонно падает с увеличением растягивающих напряжений [2]. Существенно зависит от напряжений и оптическая проводимость графена [3]. В работе [4] методом рамановской спектроскопии исследовалось влияние деформации одноосного растяжения на оптические моды колебаний атомов графена и показано, что полосы G и $2D$ значительно сдвигаются в красную область, при этом полоса G расщепляется на две полосы из-за понижения симметрии решетки вследствие ее деформации. Расчеты из первых принципов показывают, что деформация одноосного растяжения вплоть до 10% не приводит к появлению щели в плотности электронных состояний [5], а достижимыми являются деформации порядка 0.3–0.4 [6]. Экспериментальная оценка прочности графена на разрыв дает величину 42 N/m [7]. Увеличение модуля Юнга графена с ростом температуры было зафиксировано в интервале от 100 до 500 К в молекулярно-динамических расчетах [8]. Нелинейная теория упругости графена была предложена в работе [9], где также проведен первопринципный расчет констант, входящих в определяющее соотношение. Линейный и нелинейный коэффициенты жесткости графена были рассчитаны также с использованием эмпирических межатомных по-

¹⁾e-mail: julia.a.baimova@gmail.com

тенциалов [10]. Другой вариант нелинейной теории упругости графена был предложен в работе [11] и сопоставлен с экспериментальными данными в интервале деформаций вплоть до 30%. Отклонение графена от плоской формы изучалось под действием приложенных напряжений [12, 13] либо за счет влияния подложки [14, 15], а также за счет тепловых флуктуаций [16]. Слюдяная подложка может минимизировать отклонения листа графена от плоской формы, вызванные тепловыми колебаниями [17]. В свободно свисающих листах графена методами электронной микроскопии были обнаружены отклонения от плоской формы порядка 1 нм [18].

Появление волны атомных смещений в направлении перпендикулярно листу графена способно в значительной мере модифицировать его электронные свойства [13–15]. В этой связи возникает задача отработки методик контролируемого изменения параметров волны поперечных атомных перемещений в графене.

Появление волны поперечных перемещений атомов исследовалось методом молекулярной динамики при одноосном сжатии нанолента графена в направлении “кресло” с использованием свободных и фиксированных граничных условий [12]. Используемый в работе [12] межатомный потенциал [19] приводит к ненулевой изгибной жесткости графена, и выпучивание для фиксированных граничных условий начинается при деформации сжатия 0.0086. Появление периодических поперечных смещений листа графена при его сжатии вместе с подложкой можно использовать для избирательной адсорбции графеном водорода с целью модификации его электрических свойств [13]. Имеется сообщение о возможном появлении периодических поперечных перемещений в листе графена за счет отрицательного коэффициента теплового расширения [14]. Также было показано, что управлять ориентацией, длиной волны и амплитудой волны поперечных перемещений атомов в свободно свисающем графене можно за счет внутренних и тепловых напряжений [15].

В настоящем исследовании показано, что волна поперечных атомных перемещений в графене может быть получена также путем приложения сдвиговой деформации.

Как следует из вышеупомянутых работ, упругая деформация графена является эффективным способом модификации его свойств, причем варьирование свойств возможно в широких пределах, учитывая трехмерность пространства плоской деформации и возможность деформирования на десятки процентов. В этой связи представляется важным опреде-

ление теоретического предела деформации графена. Целью данной работы является расчет поверхности в пространстве деформаций и усилий, ограничивающей область устойчивости плоского листа бездефектного графена, без учета тепловых колебаний атомов и влияния граничных условий.

Примитивная ячейка графена, определяемая векторами трансляции \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 (рис. 1а), содержит два атома, каждый из которых имеет три степени свободы – компоненты вектора перемещения. Ось x совпадает с направлением “зиг-заг”, а ось y – с направлением “кресло”. Обратное пространство графена представлено на рис. 1б, где заглавными греческими буквами обозначены высокосимметричные точки и направления первой зоны Бриллюэна.

В данном письме неустойчивость плоской решетки графена изучается по отношению ко всем $3(N - 1) + 3$ модам линейных колебаний, где N – число атомов системы с периодическими граничными условиями. Удобно рассматривать отдельно $3(N - 1)$ фоновые колебательные моды от трех мод, соответствующих однородной деформации примитивной ячейки графена. Критерием неустойчивости по отношению к фоновым колебательным модам является обращение в нуль частоты какой-либо колебательной моды в пределах первой зоны Бриллюэна. Исследование на устойчивость по отношению к трем модам однородной деформации сводится к рассмотрению второй вариации потенциальной энергии кристалла относительно малых приращений компонент однородной деформации. Неустойчивость наступает при потере положительной определенности матрицы коэффициентов трех соответствующих линейных уравнений.

В данной работе эта задача решается путем атомистического моделирования с использованием стандартного набора межатомных потенциалов взаимодействия, учитывающих энергии деформации валентных связей, валентных и торсионных углов. Детальное обоснование выбора значений параметров потенциалов для графена дано в работе [20]. Отметим, что используемый набор межатомных потенциалов был апробирован при решении целого ряда задач, например, при изучении: теплопроводности полосок графена с шероховатыми краями [20], теплопроводности углеродных нанотрубок, взаимодействующих с основанием [21], свойств дискретных бризеров в углеродных нанотрубках [22], колебательных мод, локализованных на границе графена [23, 24]. Отметим, что существуют и другие межатомные потенциалы для графена, в частности, весьма популярен потенциал Бренера [19]. Отличительной особенностью потен-

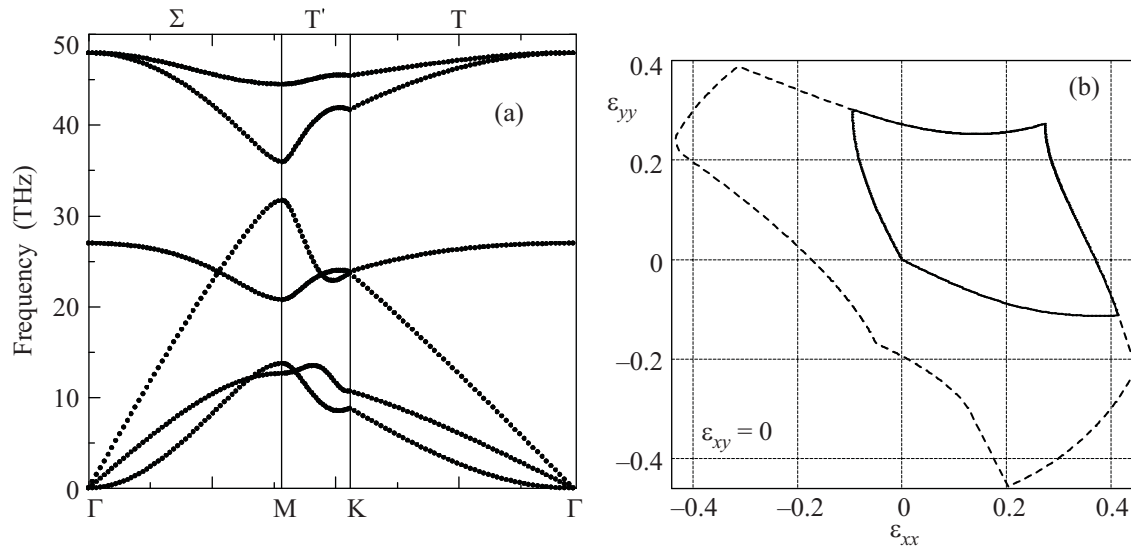


Рис. 2. (а) Дисперсионные кривые недеформированного графена. (б) Области устойчивости ортотропного графена, полученного деформацией $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq 0$, $\varepsilon_{xy} = 0$, относительно фоновых колебательных мод (сплошная линия), и относительно малых приращений однородной деформации (пунктир)

циала, использованного в работах [20–24], является то, что он воспроизводит дисперсионные кривые графена лучше, чем потенциал Бренера [21]. Поскольку анализ устойчивости кристаллической решетки опирается на расчет дисперсионных кривых, для данного исследования был выбран стандартный набор потенциалов молекулярной динамики [20]. Упомянем интересные работы по структурному моделированию межатомных взаимодействий графена [25, 26].

Стандартный набор потенциалов [20] дает длину валентной связи в недеформированном графене $\rho_0 = 1.418 \text{ \AA}$, при этом равновесный параметр решетки равен $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}\rho_0$.

Атомы графена занумеруем тремя индексами и запишем их положения в виде $\mathbf{r}_{ijk} = i\mathbf{a}_1 + j\mathbf{a}_2 + \mathbf{s}_k$, где целые числа i, j определяют номер примитивной ячейки, а $k = 1, 2$ – номер атома в примитивной ячейке. Векторы трансляции выберем в виде $\mathbf{a}_1 = a(1, 0)$, $\mathbf{a}_2 = (a/2)(1, \sqrt{3})$ (см. рис. 1а), а векторы сдвигов подрешеток определим как $\mathbf{s}_1 = \mathbf{0}$, $\mathbf{s}_2 = (a/2)(1, 1/\sqrt{3})$. Решетку графена подвергнем однородной деформации в своей плоскости, которая характеризуется тремя компонентами ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{xy} . Векторы трансляции деформированной решетки будут $\mathbf{p}_1 = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_1\mathbf{H}$, $\mathbf{p}_2 = \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2\mathbf{H}$, где матрица \mathbf{H} имеет компоненты $h_{11} = \varepsilon_{xx}$, $h_{12} = h_{21} = \varepsilon_{xy}/2$, $h_{22} = \varepsilon_{yy}$. В однородно деформированной решетке в качестве первого вектора сдвига всегда можно взять $\mathbf{q}_1 = \mathbf{s}_1 = \mathbf{0}$, но второй вектор сдвига, \mathbf{q}_2 , следует найти путем минимизации потенциальной энергии кристалла относительно его компонент. В качестве

первого приближения можно рекомендовать вектор $\mathbf{q}_2^{(1)} = \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_2\mathbf{H}$. Таким образом, положения атомов графена после деформации, в состоянии равновесия, запишутся в виде $\mathbf{r}_{ijk} = i\mathbf{p}_1 + j\mathbf{p}_2 + \mathbf{q}_k$. Следующим шагом решалась задача линейной устойчивости данного равновесного положения атомов. При анализе устойчивости относительно фоновых колебательных мод, первая зона Бриллюэна сканировалась по обеим координатам с шагом 0.01π , и в каждой точке определялось шесть собственных частот колебаний. Кристалл считался неустойчивым при появлении хотя бы в одной точке зоны Бриллюэна мнимой собственной частоты. Кроме того, как отмечалось выше, проводилась проверка устойчивости графена по отношению к малым приращениям трех компонент однородной деформации. В данном расчете нами не учитывалась работа внешних сил, связанная с виртуальным изменением размеров и формы примитивной ячейки графена, что соответствует предположению об абсолютной жесткости нагружающего устройства. Следует заметить, что учет конечной жесткости нагружающего устройства привел бы к определенному уменьшению области устойчивости графена.

На рис. 2а приведены дисперсионные кривые недеформированного графена для точек зоны Бриллюэна, расположенных на отрезках Σ , T' и T , соединяющих последовательно точки $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ (см. рис. 1б). Имеется три акустических и три оптических ветви. Наиболее высокочастотная и промежуточная по частотам акустические ветви соответствуют продольным и поперечным колебаниям ато-

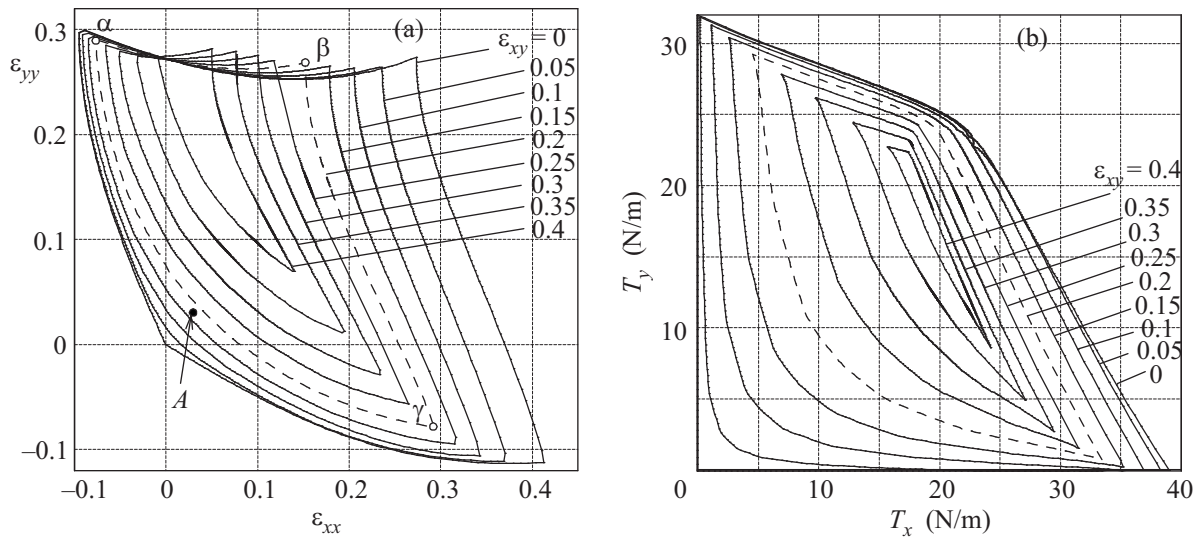


Рис. 3. (а) Поверхность устойчивости графена в трехмерном пространстве деформаций, представленная сечениями плоскостями $\varepsilon_{xy} = \text{const}$. (б) Значения усилий T_x и T_y , рассчитанных на линиях, показанных на панели (а)

мов в плоскости листа графена, а самая низкочастотная ветвь – поперечным колебаниям атомов из плоскости графена. Волны, соответствующие последней из ветвей, имеют нулевую скорость звука, поскольку изгибная жесткость графена равна нулю. Отметим вполне удовлетворительное соответствие рассчитанных нами дисперсионных кривых с измеренными экспериментально методами рентгеновского [27, 28] и рамановского [29] рассеяний, и рассчитанными с использованием эмпирических потенциалов [30].

Недеформированный графен изотропен, но после однородной деформации изотропия, вообще говоря, теряется. Только при деформации однородного растяжения/сжатия, $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} \neq 0$, $\varepsilon_{xy} = 0$, графен остается изотропным, а при нулевой сдвиговой деформации и $\varepsilon_{xx} \neq \varepsilon_{yy} \neq 0$ он ортотропен.

Области устойчивости ортотропного графена (при $\varepsilon_{xy} = 0$) на плоскости деформаций ε_{xx} , ε_{yy} приведены на рис. 2а, где сплошной линией показана граница устойчивости относительно фоновых колебательных мод, а пунктиром – относительно малых приращений однородной деформации, без учета работы внешних сил, связанной с виртуальной деформацией примитивной ячейки графена. Видно, что второй из критериев можно не принимать во внимание, поскольку он дает границу устойчивости, частично совпадающую с границей первого критерия, а по другой части он дает более высокие критические деформации, чем первый критерий. Оказалось, что для графена этот вывод остается справедливым и для случая $\varepsilon_{xy} \neq 0$, поэтому в дальнейшем мы не приводим результаты анализа устойчивости относительно приращений однородной деформации. Однако

заметим, что для двумерного кристалла с леннард-джонсовским взаимодействием необходимо рассматривать оба критерия устойчивости [31, 32].

На рис. 3а поверхность, ограничивающая область устойчивости графена в трехмерном пространстве деформаций, представлена сечениями плоскостями $\varepsilon_{xy} = \text{const}$. Для выбранной нами системы координат область устойчивости графена не зависит от знака деформации ε_{xy} . Граница области устойчивости, соответствующая сечению $\varepsilon_{xy} = 0.2$, которое будет обсуждаться в дальнейшем, показана пунктиром.

Из рис. 3а, в частности, видно, что графен, подвергнутый деформации сдвига, не может сохранять плоскую форму без приложения ненулевых деформаций ε_{xx} и ε_{yy} .

В литературе имеются данные для критических деформаций графена при одноосном растяжении. Методами квантовой механики и квантовой молекулярной динамики были найдены следующие предельные значения одноосной деформации: $\varepsilon_{xx} \approx 0.38$ и $\varepsilon_{yy} \approx 0.19$ [33]. Метод DFT дал критические значения $\varepsilon_{xx} \approx 0.37$ и $\varepsilon_{yy} \approx 0.28$, см. рис. 3 в работе [6], и $\varepsilon_{xx} \approx 0.48$ и $\varepsilon_{yy} \approx 0.30$, см. рис. 3 в работе [8]. Молекулярно-динамические расчеты для нанолента графена дали критическое значение деформации $\varepsilon_{yy} \approx 0.31$ [34]. Наноиндентирование графена при помощи атомно-силового микроскопа позволило достичь уровня деформации 0.3 [7]. Эти значения согласуются с результатами данной работы, $\varepsilon_{xx} \approx 0.41$ и $\varepsilon_{yy} \approx 0.30$.

Представляется интересным, какие усилия, действующие в плоскости графена, возникают на границах его устойчивости. На рис. 3б даны значения

усилий T_x и T_y для всех кривых, представленных на рис. 3а. Если принять, что лист графена имеет некоторую толщину h , то усилия можно пересчитать в напряжения, $\sigma = T/h$. За толщину листа графена, как правило, принимают межплоскостное расстояние в графите, $h = 3.34 \text{ \AA}$ [6]. Граница устойчивости графена в пространстве усилий располагается в первом квадранте, что означает невозможность сохранения плоской формы графена при наличии отрицательных (сжимающих) компонент усилий. Это является следствием нулевой изгибной жесткости листа графена. Максимальные усилия, выдерживаемые графеном при одноосном растяжении, равны $T_x \approx 39 \text{ N/m}$ (117 ГПа) и $T_y \approx 32 \text{ N/m}$ (96 ГПа). Максимальное сдвиговое усилие, выдерживаемое плоским листом графена, равно около 17 N/m (51 ГПа), и оно достижимо только при наличии растягивающих усилий $T_x \approx 20 \text{ N/m}$ (60 ГПа) и $T_y \approx 15 \text{ N/m}$ (45 ГПа).

Полученные данные для одноосных предельных нагрузок могут быть сопоставлены с результатами других работ. В эксперименте по наноиндентированию с помощью атомно-силового микроскопа было достигнуто предельное усилие 42 N/m (126 ГПа) [7]. Методом молекулярной динамики было получено предельное значение усилия при одноосном растяжении $T_x \approx 58.5 \text{ N/m}$ (175 ГПа) [34], в квантовомеханических расчетах были получены предельные усилия $T_x \approx 56 \text{ N/m}$ (168 ГПа) и $T_y \approx 40 \text{ N/m}$ (120 ГПа) [33] и $T_x \approx 40 \text{ N/m}$ (120 ГПа) и $T_y \approx 38 \text{ N/m}$ (115 ГПа). Можно сделать вывод об удовлетворительном согласии полученных в данной работе результатов с имеющимися литературными данными.

На рис. 4 приведен пример появления и развития области с мнимыми частотами колебаний в первой

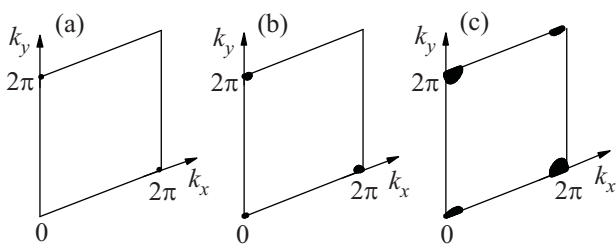


Рис. 4. Развитие области с мнимыми частотами в первой зоне Бриллюэна при прохождении через поверхность устойчивости в точке $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.03575$, $\varepsilon_{xy} = 0.2$ и углублении в область неустойчивости графена: (а) $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.035$, (б) $\varepsilon_{yy} = \varepsilon_{yy} = 0.03$ (точка А на рис. 3а), (с) $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.01$

зоне Бриллюэна (показана черным цветом) при прохождении через поверхность устойчивости и углублении в область неустойчивости графена. В данном случае сдвиговая деформация сохранялась рав-

ной $\varepsilon_{xy} = 0.2$, а компоненты растягивающих деформаций поддерживались равными друг другу и последовательно уменьшались от значения $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.03575$, лежащего на границе области устойчивости, до: а) $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.035$, б) $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.03$ (точка А на рис. 3а) и (с) $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.01$.

Послекритическое поведение графена исследовалось методом молекулярной динамики для расчетной ячейки, содержащей 80×80 примитивных ячеек, с наложенными периодическими граничными условиями. Равновесные положения атомов возмущались введением малых (10^{-8} \AA) начальных отклонений для всех трех компонент вектора перемещения, при этом начальные скорости атомов равнялись нулю. Если с течением времени атомы осуществляли колебательные движения в окрестности положений равновесия с амплитудой порядка начального возмущения, то данное равновесное состояние принималось устойчивым. В случае неустойчивости исходного однородно деформированного состояния графена наблюдалось движение атомов к новому положению равновесия и последующее колебание вблизи него.

Послекритическое поведение анализировалось достаточно подробно для сдвиговой деформации $\varepsilon_{xy} = 0.2$. Для этого случая кривая $\alpha\beta\gamma$, ограничивающая область устойчивости, показана на рис. 3а пунктиром. Качественно различное послекритическое поведение наблюдалось при увеличении и при уменьшении компонент деформации ε_{xx} и ε_{yy} . Например, выход в область неустойчивости через границу $\alpha\beta$ при увеличении деформации ε_{yy} сопровождался разделением валентных связей, ориентированных вдоль оси y , на слабые и сильные. При пересечении границы $\beta\gamma$ происходило разделение связей, ориентированных в направлении оси x . Наиболее интересным является случай выхода в область неустойчивости через границу $\gamma\alpha$, что связано с уменьшением деформации ε_{xx} и/или ε_{yy} . В этих условиях разделения валентных связей не наблюдалось, а потеря устойчивости плоской формы графена была связана с отклонением атомов в направлении оси z и появлением регулярных периодических модуляций.

Пример устойчивой конфигурации графена с периодическими модуляциями перемещений атомов приведен на рис. 5 для $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.03$, $\varepsilon_{xy} = 0.2$. При данной деформации, отмеченной точкой А на рис. 3а, плоская форма графена неустойчива, так как точка А лежит вне области, ограниченной пунктирной линией. Темными (светлыми) точками на рис. 5 показаны атомы, имеющие положительные (отрицательные) значения смещений в направлении z . Волна модуляции перемещений в направлении оси z при

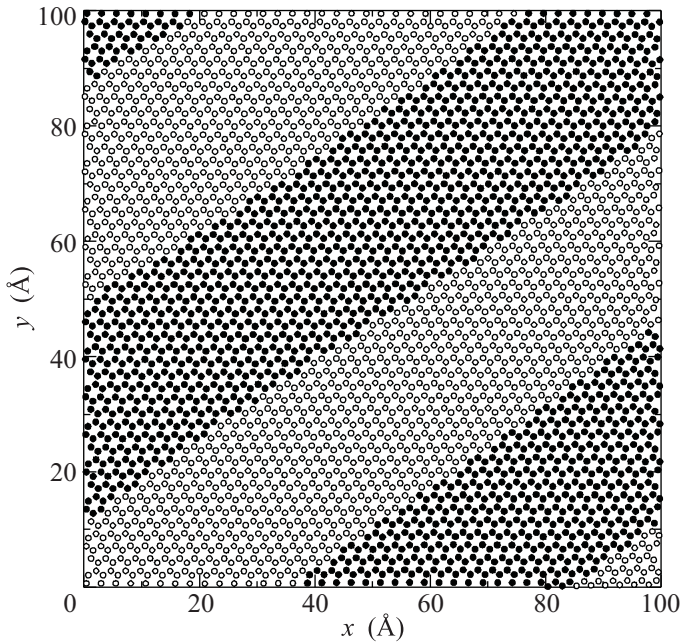


Рис. 5. Структура графена при деформации $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.03$, $\varepsilon_{xy} = 0.2$, отмеченной точкой *A* на рис. 3а. При данной деформации плоская форма графена неустойчива. Темными (светлыми) точками показаны атомы, имеющие положительные (отрицательные) значения смещений в направлении *z*

данных параметрах системы имеет практически синусоидальную форму с амплитудой 1.8 \AA и длиной волны около 60 \AA . Перемещения атомов в направлениях *x* и *y* более чем на порядок меньше, чем в направлении оси *z*. Амплитуда волны растет с удалением от границы устойчивости плоской формы графена. Длина волны модуляции и ориентация волнового вектора зависят от точки выхода в область неустойчивости через границу $\gamma\alpha$.

Таким образом, в данной работе рассчитана граница устойчивости плоской формы графена при его деформации в плоскости и проанализировано после критическое поведение в зависимости от направления движения в пространстве деформаций при выходе в область неустойчивости. Если при фиксированном значении сдвиговой деформации выход в область неустойчивости происходит при увеличении деформации ε_{xx} и/или ε_{yy} , то наблюдается разделение валентных связей на слабые и сильные. При выходе в область неустойчивости, сопровождающемся уменьшением ε_{xx} и/или ε_{yy} , наблюдается образование устойчивых периодических модуляций атомных смещений в направлении, перпендикулярном листу графена.

1. T. Zhu and J. Li., *Progr. Mater. Sci.* **55**, 710 (2010).
2. X. Li, K. Maute, M. L. Dunn, and R. Yang, *Phys. Rev. B* **81**, 245318 (2010).

3. F. M. D. Pellegrino, G. G. N. Angilella, and R. Pucci, *Phys. Rev. B* **81**, 035411 (2010).
4. M. Huang, H. Yan, C. Chen et al., *PNAS* **106**, 7304 (2009).
5. R. M. Ribeiro, V. M. Pereira, N. M. R. Peres et al., *New Journal of Physics* **11**, 115002 (2009).
6. F. Liu, P. Ming, and J. Li, *Phys. Rev. B* **76**, 064120 (2007).
7. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
8. X. Wei, B. Fregneaud, C. A. Marianetti, and J. W. Kysar, *Phys. Rev. B* **80**, 205407 (2009).
9. J.-W. Jiang, J.-S. Wang, and B. Li, *Phys. Rev. B* **80**, 113405 (2009).
10. J.-W. Jiang, J.-S. Wang, and B. Li, *Phys. Rev. B* **81**, 073405 (2010).
11. E. Cadelano, P. L. Palla, S. Giordano, and L. Colombo, *PRL* **102**, 235502 (2009).
12. M. Neek-Amal and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **82**, 085432 (2010).
13. Z. F. Wang, Y. Zhang, and F. Liu, *Phys. Rev. B* **83**, 041403(R) (2011).
14. R. Miranda and A. L. Vazquez de Parga, *Nature Nanotechnology* **4**, 549 (2009).
15. W. Bao, F. Miao, Z. Chen et al., *Nature Nanotechnology* **4**, 562 (2009).
16. A. Fasolino, J. H. Los, and M. I. Katsnelson, *Nature Mater.* **6**, 858 (2007).
17. C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak et al., *Nature* **462**, 339 (2009).
18. J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson et al., *Nature* **446**, 60 (2007).
19. D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
20. A. V. Savin, Yu. S. Kivshar, and B. Hu, *Phys. Rev. B* **82**, 195422 (2010).
21. A. V. Savin, B. Hu, and Yu. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **80**, 195423 (2009).
22. A. V. Savin and Yu. S. Kivshar, *EPL* **82**, 66002 (2008).
23. A. V. Savin and Yu. S. Kivshar, *EPL* **89**, 46001 (2010).
24. A. V. Savin and Yu. S. Kivshar, *Phys. Rev. B* **81**, 165418 (2010).
25. A. M. Кривцов, Н. Ф. Морозов, *ФТТ* **44**, 2158 (2002).
26. I. E. Berinskiy, A. M. Krivtsov, and A. M. Kudaraova, *Proc. of XXXVI Summer School "Advanced Problems in Mechanics"*, St.-Petersburg, Russia, 2008, p. 122–132.
27. J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 075501 (2004).
28. M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardzic et al., *Phys. Rev. B* **76**, 035439 (2007).
29. A. Gruneis, R. Saito, T. Kimura et al., *Phys. Rev. B* **65**, 155405 (2002).
30. L. J. Karssemeijer and A. Fasolino, *Surf. Sci.* (2010) doi: 10.1016/j.susc.2010.10.036.
31. S. V. Dmitriev, J. Li, N. Yoshikawa, and Y. Shibutani, *Phil. Mag.* **85**, 2177 (2005).
32. S. V. Dmitriev, T. Kitamura, J. Li et al., *Acta Mater.* **53**, 1215 (2005).
33. Y. Gao and P. Hao, *Physica E* **41**, 1561 (2009).
34. H. Bu, Y. Chen, M. Zou et al., *Phys. Lett. A* **373**, 3359 (2009).