

А.М.ЗИАТДИНОВ

## Нанографены и нанографиты: синтез, строение и электронные свойства

*Представлены наиболее важные результаты в области синтеза и исследований нанографенов, нанографитов, их систем и соединений, полученные за последние несколько лет. Обозначены перспективные направления их дальнейших исследований. Сделан вывод, что рассмотренные наноразмерные углеродные системы являются перспективными материалами элементной базы новой техники.*

**Nanographenes and nanographites: synthesis, structure and electronic properties.** A.M.ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The most important results of the last few year investigation in the field of nanographenes and nanographites synthesis, their systems and compounds are presented. Perspective directions of their further examination are established. A conclusion is made that these nanosized carbon systems can serve as perspective materials for element basis of a new equipment.*

Приборостроение постоянно нуждается в пополнении элементной базы для создания более совершенных устройств. Поэтому одним из самых важных этапов технологии приборостроения является изыскание и внедрение новых материалов. В связи с этим в последние годы наблюдается быстрорастущий интерес к изучению строения и свойств частиц нанометрического размера (1–10 нм) и их консолидированных систем [4–6, 8, 12]. На многих объектах показано, что переход от макрообъектов к частицам нанометрического размера приводит к качественным изменениям физико-химических свойств как отдельных соединений, так и получаемых на их основе систем [4–6, 8, 12]. В частности, это связано с тем, что при переходе к наноразмерным частицам существенно изменяется соотношение между количеством объемных и поверхностных атомов объекта. В результате из-за сильного влияния поверхностных атомов электронное строение наноразмерной частицы и определяемые им эластические, тепловые, оптические, магнитные и другие свойства могут существенно отличаться от соответствующих характеристик ее объемного аналога [4–6, 8, 12].

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают различные наноразмерные углеродные системы (фуллерены, нанотрубки, наноторы и т.п.), обладающие широким спектром уникальных физико-химических свойств [8, 12]. Одним из них является нанографен. Он представляет собой плоский кусок графена нанометрического размера, обладающий двухмерной  $\pi$ -электронной системой (рис. 1а). Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом (рис. 1б). Наличие у нанографенов и нанографитов открытых краев принципиально отличает их от фуллеренов и углеродных нанотрубок, имеющих закрытую  $\pi$ -электронную систему.

ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – кандидат физико-математических наук (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ (проект № 04-03-32135) и ДВО РАН (проекты № 06-I-П8-009 и 06-II-СО-04-013).

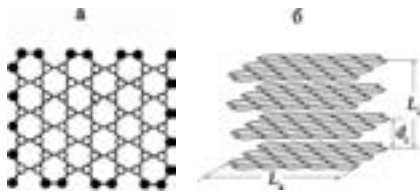
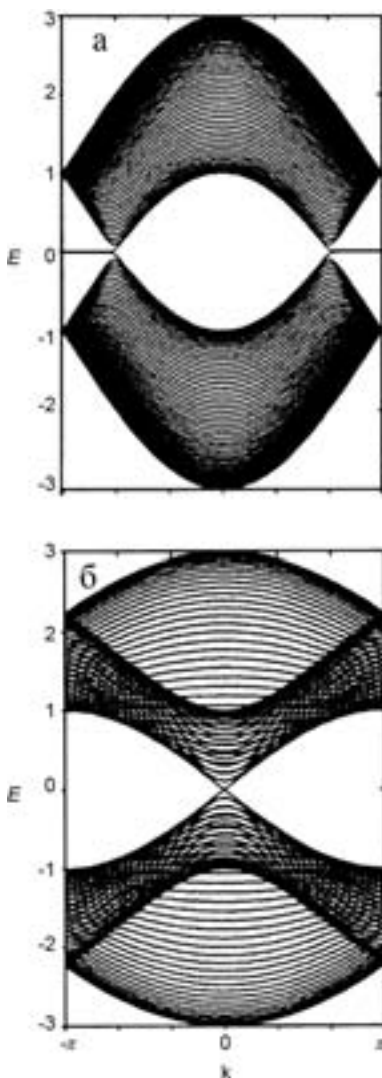


Рис. 1. Схематическое изображение нанографена (а) и нанографита (б). У нанографена краевые атомы углерода закрашены.  $L_a$  и  $L_c$  – размеры нанографита,  $d_c$  – расстояние между нанографенами

В настоящем обзоре вкратце рассмотрены основные результаты недавних исследований строения и свойств нанографенов и нанографитов, а также различных их систем и соединений.

### Нанографен и нанографит

В произвольном нанографене края содержат случайную комбинацию седло- и зигзагообразных участков. Седлообразные края нанографена имеют структуру *цис*-полиацетилена – известного одномерного полупроводника, а зигзагообразные – *транс*-полиацетилена, не менее известного одномерного проводника [8, 12].



Расчеты показывают, что электронная структура нанографена критически зависит от формы его краев [13, 18, 22]. В нанографенах с зигзагообразными краями реализуется особое краевое  $\pi$ -электронное состояние. Оно не присуще макроскопическому графиту и не порождено краевыми  $\sigma$ -связями, а обусловлено особенностями топологии сетки  $\pi$ -электронов зигзагообразных краевых рядов атомов. Энергетические зоны, соответствующие  $\pi$ -электронам зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение (рис. 2), и вследствие этого появляется острый пик в спектре плотности электронных состояний (рис. 3). Плотность заряда в краевом состоянии в основном локализована в зигзагообразных позициях. В расчетах электронного строения нанографенов с седлообразными краями подобное краевое состояние не возникает.

Теоретические исследования нанографитов показывают, что их электронное строение вблизи уровня Ферми зависит не только от формы краев образующих его нанографенов, но также от их количества и типа упаковки [9, 14, 21]. Так, например, в нанографите, состоящем из четного (нечетного) числа одинаково упакованных нанографенов с зигзагообразными краями, периферийное  $\pi$ -электронное состояние отсутствует (присутствует) [21]. Что же касается нанографена и нанографита со случайной

Рис. 2. Теоретическая зонная структура нанографеновой ленты, состоящей из 50 зигзагообразных (а) и седлообразных (б) рядов [22].  $E$  и  $k$  – энергия и длина волнового вектора электрона соответственно. Энергия уровня Ферми взята равной нулю

структурой краев, то выявить теоретически характерные детали их электронного строения вблизи уровня Ферми пока не удастся ввиду сложности вычислений.

В настоящее время ведется интенсивный поиск путей выращивания нанографена и наногرافита с заданной структурой краев. Однако решение этой проблемы пока не просматривается.

Поэтому сегодняшние эксперименты по изучению электронного строения нанографенов и нанографитов в основном нацелены на поиск доказательств существования устойчивых краевых  $\pi$ -электронных состояний при случайной структуре их краев, и в последние два года в этом направлении работ был получен ряд принципиально важных результатов.

В нашей лаборатории с использованием взаимодополняющих физических методов ведутся исследования структуры и электронного строения нанографитов – структурных блоков активированных углеродных материалов. В рамках указанных работ, в частности, была проведена оценка плотности состояний носителей тока вблизи уровня Ферми нанографитов – структурных блоков активированных углеродных волокон (АУВ) [1, 23]. (Согласно рентгеноструктурным данным, в изученных АУВ нанографиты состоят из 3–4 нанографенов. Средний размер нанографенов в плоскости  $L_a \approx 2$  нм, а расстояние между ними  $d_c = 0,405 \pm 0,003$  нм.) Для решения поставленной задачи мы воспользовались тем, что в некоторых из изученных АУВ при низких температурах сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на локализованных спинах и спинового резонанса на электронах проводимости (СРЭП) наблюдаются одновременно (рис. 4). Интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов в АУВ с хорошей точностью можно определить из данных магнитной восприимчивости волокна при низких температурах (рис. 5). Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов носителей тока и локализованных спинов можно легко оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков АУВ. Такого рода исследования для АУВ с удельной поверхностью  $\approx 3000$  м<sup>2</sup>/г, выполненные нами в 2004 г. [1], позволили установить, что плотность состояний носителей тока на уровне Ферми наночастиц графита более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в упорядоченном трехмерном графите.

Годом позже Й.Ниими с соавторами [19] методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС) выявили и исследовали края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами  $\approx 150$  нм. Такие кристаллиты образуются, например, при тепловом взрыве (терморасширении) пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ),

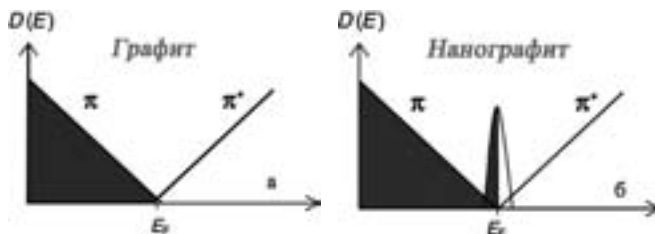


Рис. 3. Схематическое изображение плотности состояний,  $D(E_F)$ , в графите (а) и нанографите (б)

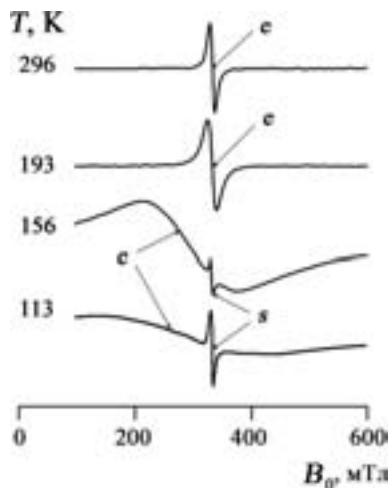


Рис. 4. ЭПР-спектр активированного углеродного волокна. Сигналы  $e$  и  $s$  отвечают соответственно электронам проводимости и локализованным спином

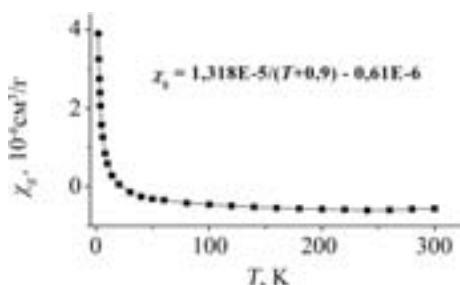


Рис. 5. Зависимость удельной магнитной восприимчивости активированного углеродного волокна от температуры. Точки отвечают экспериментальным значениям. Приведено уравнение сплошной линии. Измерение выполнено в постоянном магнитном поле 0,5 Тл

интеркалированного азотной кислотой. На поверхности одного из них авторы выявили методом СТМ участки краев террасы с зигзагообразными и седлообразными краями, методом СТС – вблизи участков террасы с зигзагообразными краями отчетливый пик локальной плотности состояний электронов, энергия которого на  $\approx 20$  мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи участков террасы с седлообразными краями подобный пик не был найден. Отметим, что в рассматриваемой работе краевое  $\pi$ -электронное состояние было обнаружено авторами на краях не отдельного нанографена или графена, а фактически на периферии одного из нанографенов, образующих нанографит.

Путем специальной тепловой обработки наноразмерных частиц алмаза, расположенных на поверхности пластинки ВОПГ, можно вырастить отдельный нанографен [7]. Его структура и электронное строение были изучены Й. Кобайаши с соавторами [16]. Края нанографена с различной структурой были идентифицированы методом СТМ. В СТС-эксперименте вблизи края нанографена с зигзагообразной структурой также был зафиксирован отчетливый пик локальной плотности состояний электронов с энергией на  $\approx 30$  мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи края с чисто седлообразной структурой подобный пик плотности состояний не наблюдается. Однако если край нанографена с седлообразной структурой содержит дефект, то около него также присутствует пик локальной плотности электронных состояний.

З.Клусек с соавторами [15] изучили методами СТМ и СТС графен, выращенный на поверхности поликристаллического иридия. Методом СТМ они идентифицировали на краях графена, осажденного на террасах кристалликов иридия, участки с зигзагообразной структурой. Данные туннельной спектроскопии вблизи таких участков однозначно указывают на наличие пика локальной плотности состояний электронов с энергией на  $\approx 25$  мэВ ниже энергии Ферми.

Таким образом, в течение одного 2005 г. три независимые группы исследователей экспериментально доказали возможность образования стабильных краевых  $\pi$ -электронных состояний в графенах и нанографенах со случайной структурой краев. Результаты этих экспериментов хорошо коррелируют с данными наших исследований плотности состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков АУВ [1, 23].

Рассмотренные выше эксперименты были нацелены на поиск и изучение краевых  $\pi$ -электронных состояний, существование которых следует из теории. Наряду с такими работами в последние годы получили развитие также экспериментальные исследования нанографитов, не привязанные к результатам расчетов их электронного строения. Наибольшие успехи в этом направлении были достигнуты при изучении взаимодействия пленки нанографитов с сильным электромагнитным полем лазерного излучения [2, 3]. Оказалось, что под воздействием такого поля нанографитовые пленки могут проявлять нелинейно-оптические свойства [2, 3]. В частности, было обнаружено, что облучение нанографитовой пленки импульсами лазерного излучения наносекундной длительности приводит к появлению в ней, в результате эффекта оптического выпрямления, электрического импульса той же длительности [2]. Это свойство нанографитовых пленок может быть использовано при разработке на их основе быстродействующих фотоприемников лазерного излучения и генераторов тирагерцового диапазона.

## Соединения нанографена и наногرافита

Наличие наноразмерной сопряженной  $\pi$ -электронной системы и краевого  $\pi$ -электронного состояния позволяет рассматривать нанографиты как новую мезоскопическую систему со специфическими свойствами, которые отличают их как от объемного графита, так и от фуллеренов и нанотрубок. Благодаря своему промежуточному положению между объемным графитом и ароматическими молекулами нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений с необычными электронными и магнитными свойствами. Работы по синтезу соединений нанографенов и нанографитов в настоящее время образуют одно из перспективных направлений химии новых неорганических функциональных материалов.

Нами разработаны методы синтеза и синтезированы соединения нанографитов с различными веществами [1, 23]. Доказано существование интеркалированных соединений наногرافита с водой, хлором, четыреххлористым углеродом и различными спиртами, в отношении которых макроскопический графит инертен. Далее рассмотрим вкратце некоторые важные моменты этих исследований.

Структура и электронное строение нанографитов, образующих АУВ, зависят от природы и количества адсорбированного волокном вещества [1, 23]. В частности, в волокне, адсорбировавшем воду, (002) рефлекс рентгеновской дифракции наблюдается при больших значениях угла  $2\theta$ , чем в исходном сухом волокне (рис. 6). Изменение положения (002) рефлекса рентгеновской дифракции при поглощении АУВ воды свидетельствует об изменении периода идентичности нанографенов, образующих нанографит, вдоль направления, перпендикулярного их плоскостям. Однако специально проведенный анализ показал, что из-за большой ширины (002) рефлекса невозможно отличить, когда он смещается на новую позицию или исчезает без смещения, а на его крыле, при другом значении угла  $2\theta$ , возникает новый (002) рефлекс. В то же время вопрос о характере связи между (002) рефлексами исходного волокна и волокна, обработанного тем или иным веществом, имеет принципиальное значение, поскольку смещение (002) рефлекса свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния в нанографите, а зарождение нового (002) рефлекса, наоборот – об увеличении.

Опираясь на данные систематических исследований различных АУВ, обработанных водой, нами было показано [1, 23], что (002) рефлекс этих волокон следует рассматривать как новое отражение, отвечающее нанографитам, интеркалированным водой. Действительно, например, в ряде изученных АУВ, насыщенных водой, этот рефлекс наблюдается при больших значениях угла  $2\theta$ , чем в макроскопическом упорядоченном графите (рис. 6). Если указанное изменение положения (002) рефлекса при обработке АУВ водой рассматривать как следствие его непрерывного смещения, то его позиции в углах  $2\theta$  соответствует расстояние между слоями углерода в нанографитах  $d_c = 0,322 \pm 0,005$  нм, что существенно меньше расстояния между слоями графена в макроскопическом

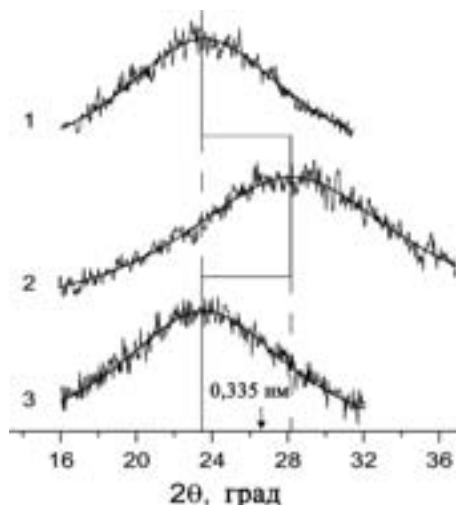


Рис. 6. Изменения (002) рефлекса рентгеновской дифракции активированного углеродного волокна при адсорбции и десорбции им молекул воды. 1 – исходный образец; 2 – после адсорбции молекул воды; 3 – после десорбции молекул воды. Стрелка указывает положение (002) рефлекса макроскопического графита, отвечающего межслоевому расстоянию 0,335 нм

упорядоченном графите ( $d_c = 0,335 \pm 0,001$  нм). Для такого уменьшения расстояния между углеродными слоями к графиту необходимо приложить осевое давление  $\approx 35$  кбар [10]. Развитие такого высокого давления в микропорах АУВ, например, в результате перехода воды в твердое состояние, маловероятно хотя бы потому, что в этом случае волокно должно деградировать, т.е. рассыпаться на составляющие его нанографиты, чего не наблюдалось даже при многократном повторении цикла сорбция–десорбция воды волокном. Из всего сказанного ясно, что (002) рефлекс АУВ, обработанных водой, следует рассматривать как новое отражение. Оно отвечает периоду идентичности углеродных слоев в нанографите, равном  $0,64 \pm 0,02$  нм. Естественно предположить, что такое значительное увеличение межслоевого расстояния в нанографите связано с внедрением в его галереи молекул воды. Отметим, что при этом плоскости молекул воды должны быть ориентированы относительно нанографенов практически перпендикулярно. При изучении спектров рентгеновской дифракции АУВ, обработанных другими веществами, нами были найдены дополнительные аргументы в пользу изложенной интерпретации природы (002) рефлекса АУВ, обработанных водой.

В АУВ, обработанных азотной кислотой (002), рефлекс рентгеновской дифракции так же, как и в волокнах, обработанных водой, наблюдается при большем, чем в спектре исходного волокна, значении угла  $2\theta$ . Этот результат интересен потому, что плотность азотной кислоты, в отличие от плотности воды, при кристаллизации увеличивается (кислота «сжимается»), и в этом смысле ее возможный переход в твердое состояние в микропорах АУВ даже гипотетически не может привести к появлению высоких давлений, воздействующих на наночастицы графита (на стенки микропор). Если же (002) рефлекс АУВ, обработанных азотной кислотой, рассматривать как новое отражение, тогда его положению в углах  $2\theta$  отвечает межслоевое расстояние, равное  $0,73 \pm 0,02$  нм. Заметим, что найденное значение межслоевого расстояния находится между значениями соответствующего расстояния в  $\alpha$ - ( $\approx 0,78$  нм) и  $\beta$  ( $\approx 0,66$  нм) модификациях интеркалированного соединения макроскопической пластинки графита с азотной кислотой [11].

Изучение спектра рентгеновской дифракции АУВ до и после их обработки различными одноатомными спиртами показало [23], что различие в углах  $2\theta$  между позициями (002) рефлекса в исходном и обработанном одноатомным спиртом волокнах,  $\Delta_{2\theta}$ , существенно зависит от природы спирта:

Спирт	$\Delta_{2\theta}$ , градус
Метиловый	$-2,38 \pm 0,02$
Этиловый	$-0,87 \pm 0,02$
Пропиловый	$-0,19 \pm 0,03$
Изопропиловый	$0,53 \pm 0,03$
Бутиловый	$1,4 \pm 0,03$
Изобутиловый	$3,3 \pm 0,04$

В частности, знак разности указанных углов меняется с отрицательного на положительный при переходе от пропилового к изопропиловому спирту. Этот результат также можно легко осмыслить, если рассматривать (002) рефлекс АУВ, обработанных спиртом, как новое отражение, а не как сместившийся (002) рефлекс сухого волокна – иначе говоря, если допустить внедрение молекул спиртов в межслоевое пространство нанографитов. Действительно, в этом случае знак разности углов между позицией (002) рефлекса в исходном и интеркалированном образцах определяется тем, насколько увеличивается расстояние между слоями графита при интеркаляции. Если оно больше, чем удвоенное межслоевое расстояние в исходном графите, то знак будет положительный, и наоборот.

В АУВ, обработанном хлором, (002) рефлекс рентгеновской дифракции наблюдается при большем значении угла  $2\theta$ , чем в спектре исходного волокна. Отвечающее ему расстояние между слоями графена ( $d_c = 0,71 \pm 0,02$  нм) допускает внедрение между ними ионов и молекул хлора.

Спектр ЭПР АУВ при комнатной температуре состоит из одиночного практически симметричного сигнала СРЭП со значением  $g$ -фактора, равным  $2,0028 \pm 0,0001$ , и шириной, измеренной между пиками первой производной поглощения,  $\Delta B_{pp} \approx 0,12$  мТл. В процессе насыщения АУВ хлором значение  $g$ -фактора плавно увеличивается до  $2,0032 \pm 0,0001$ , одновременно сигнал сужается до  $\approx 0,07$  мТл. Значения  $g$ -факторов сигнала СРЭП исходного волокна и конечного продукта его взаимодействия с хлором не зависят от температуры. Ширина сигнала СРЭП при понижении температуры уменьшается на  $\approx 20\%$ .

Спектры рентгеновских фотоэлектронов АУВ, насыщенных хлором, свидетельствуют об отсутствии в них заметного числа атомов углерода, ковалентно связанных с хлором. По данным магнитной восприимчивости этих же волокон, обработка хлором не приводит к изменению концентрации и локализованных спинов. Эти данные позволяют рассматривать изменение  $g$ -фактора в данном случае как обусловленное смещением уровня Ферми нанографита. Смещение уровня Ферми нанографита свидетельствует о переносе части электронной плотности с наногрфенов на хлор. Совокупность изложенных данных свидетельствует, что хлор образует с нанографитом интеркалированные соединения.

Наряду с синтезом интеркалированных соединений нанографита с различными веществами и выращиванием нанографитовых пленок в лаборатории электронных физических методов исследований ИХ ведутся работы по поиску оптимальных способов контролируемого химического связывания краевых атомов нанографена с атомами одного или двух разных сортов (работы по дизайну нанографенов). Согласно расчетам [17, 20] и первым экспериментам [16], такие соединения могут проявлять новые свойства. В частности, в нанографенах, в которых краевые атомы связаны с атомами водорода или фтора (рис. 7), магнитные моменты электронов на периферии могут быть упорядочены [17, 20].

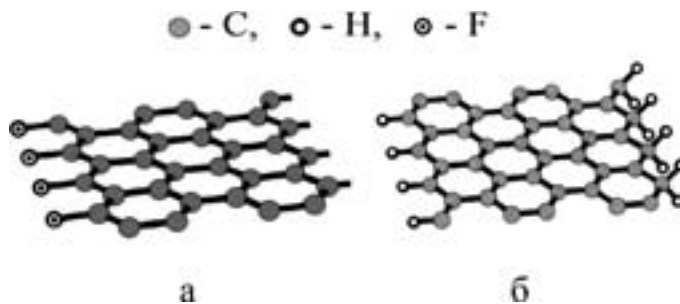


Рис. 7. Нанографены с химически модифицированными краями: а – фторированными, б – протонированными [17]

Нами начаты также работы, нацеленные на изготовление из консолидированных систем нанографитов электродов для рециклируемых графит-литиевых химических источников тока. По предварительным оценкам, такие электроды могут иметь существенно лучшие характеристики, чем электроды, изготовленные из частиц макроскопического графита, при сопоставимой их стоимости.

Изложенные в обзоре результаты последних работ по синтезу и исследованию строения и свойств нанографенов, нанографитов, а также их систем и соединений свидетельствуют, что прорыв в данном направлении науки состоялся. Доказано существование краевых  $\pi$ -электронных состояний. Получены соединения нанографита с рядом веществ, в отношении которых макроскопический графит инертен. Выращены нанографитовые пленки, проявляющие нелинейно-оптические свойства. Начаты работы по дизайну нанографенов.

Все это позволяет приступить к следующей фазе исследований: разработке на основе выявленных свойств нанографенов и нанографитов новых неорганических функциональных материалов.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории электронных физических методов исследований Института химии ДВО РАН В.В.Кайнаре, А.Н.Кривошею, П.Г.Скрыльнику, Ю.М.Николенко и Е.И.Лобанову за помощь при проведении некоторых измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зиятдинов А.М. Структура и свойства нанографитов и их соединений // Рос. хим. журн. 2004. Т. 47, № 5. С. 5–11.
2. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П., Волков А.П. Быстродействующий фотоприемник мощного лазерного излучения на основе нанографитовой пленки // ПТЭ. 2005. № 3. С. 84–89.
3. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П. Наблюдение эффекта оптического выпрямления в наноуглеродных пленках // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, вып. 17. С. 88–94.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
5. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 328 с.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
7. Affoune A.M., Prasad B.L.V., Sato H., Enoki T., Kaburagi Y., Hishiyama Y. Experimental evidence of a single nano-graphene // Chem. Phys. Lett. 2001. Vol. 348, N 1. P. 17–20.
8. Burchell T.D. Carbon materials for advanced technologies. Amsterdam: Elsevier Science, 1999. 558 p.
9. Chung C.P., Lu C.L., Shyu F.L., Chen R.B., Huang Y.C., Lin M.F. Magneto-electronic properties of the AB-stacked graphite // Carbon. 2005. Vol. 43, N 11. P. 1424–1431.
10. Clarke R., Uher C. High pressure properties of graphite and its intercalation compounds // Adv. Phys. 1984. Vol. 33, N 5. P. 469–566.
11. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // Adv. Phys. 1981. Vol. 30, N 2. P. 139–326.
12. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. N.Y.: Academic Press, 1996. 368 p.
13. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar localized state at zigzag graphite edge // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. Vol. 65, N 7. P. 1920–1923.
14. Harigaya K., Enoki T. Mechanism of magnetism in stacked nanographite with open shell electrons // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 351, N 2. P. 129–134.
15. Klusek Z., Kozłowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N. Local electronic edge states of graphene layer deposited on Ir(111) surface studied by STM/CITS // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 252, N 5. P. 1221–1227.
16. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K., Kaburagi Y. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, N 193406. P. 1–4.
17. Maruyama M., Kusakabe K., Tsuneyuki S., Akagi K., Yoshihide Y., Yamauchi J. Magnetic properties of nanographite with modified zigzag edges // J. Phys. Chem. Solids. 2004. Vol. 65, N 2. P. 119–122.
18. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 48, N 24. P. 17954–17961.
19. Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of graphite edges // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 241, N 1. P. 43–48.
20. Saito R., Yagi M., Kimura T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Electronic structure of fluorine doped graphite nanoclusters // J. Phys. Chem. Solids. 1999. Vol. 60, N 8. P. 715–721.
21. Shyu F.L., Lin M.F. Electronic properties of AA-stacked nanographite ribbons // Physica E. 2003. Vol. 16, N 1. P. 214–222.
22. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59, N 12. P. 8271–8288.
23. Ziatdinov A.M. Intercalation of nanographites – structural blocks of activated carbons // Carbon-2006. Proceedings of the International Carbon Conference. Aberdeen, Scotland: The Robert Gordon University, 2006. P. 210–215.