

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.26.162

ОКСИД ГРАФЕНА И ЕГО ТЕРМИЧЕСКИ ВОССТАНОВЛЕННЫЕ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ: ПОЛУЧЕНИЕ
И КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

© 2020 г. А. М. Зиатдинов^а, *, Н. С. Саенко^а, П. Г. Скрыльник^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 23.04.2019 г.

После доработки 18.08.2019 г.

Принята к публикации 28.08.2019 г.

В пленках оксида графена и его термически восстановленных производных при помощи взаимодополняющих физических методов обнаружены и изучены различные пространственно протяженные структуры наноразмерных π -сопряженных участков и фрагментов углеродного остова, в том числе их двумерные электрически связанные перколяционные сетки. В пленках с нанофрагментированным углеродным каркасом с использованием магнитных методов исследования выявлена аномально высокая плотность состояний носителей тока вблизи уровня Ферми, что свидетельствует о присутствии в них специфических π -электронных состояний (нулевых мод), которые могут быть стабилизированы на зигзагообразных участках линий разрыва углеродной сетки (на краях нанографенов). Сделан вывод о потенциальной пригодности этих производных оксида графена для формирования в них перколяционных структур нанографенов преимущественно с зигзагообразными краями.

Ключевые слова: графен, оксид графена, нанографен, перколяционная сетка, краевые π -электронные состояния

DOI: 10.31857/S0044457X20010213

ВВЕДЕНИЕ

Производные графена с нанометрическими латеральными размерами (нанографены, в том числе графеновые наноленты) с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки не менее интересны, чем сам графен [1], поскольку они химически более активны [2–7] и им присущи квантовые эффекты и функциональные свойства, не свойственные графену [2, 4, 7–24]. При заданных латеральных размерах нанографена наличие и степень проявления его особых квантовых свойств полностью определяются формой и химическим состоянием краев частицы [4, 7–26]. В частности, согласно расчетам [8–10] и экспериментальным исследованиям [4, 12–15, 19, 20, 25–33], вблизи их зигзагообразных краев стабилизируется специфическая π -электронная зона с острым максимумом плотности состояний вблизи уровня Ферми – топологическая нулевая мода (рис. 1). Подобная зона может стабилизироваться и около седлообразных краев нанографена, если их определенным образом химически модифицировать [25]. Электроны указанной зоны обладают особыми квантово-механическими свойствами и потенциально способны инициировать новые

физические явления, такие как краевой магнетизм [8–10, 13], краевая сверхпроводимость [22], краевой спин-зависимый транспорт [23] и др. [4, 24]. Важные свойства π -электронов краевой зоны были выявлены недавно при изучении неравновесной электропроводности и магнитопроводности вдоль зигзагообразных краев нанографена методами зондовой микроскопии и спектроскопии в широком температурном интервале [20]. Согласно результатам этих исследований, зигзагообразные края нанографена даже при комнатной температуре являются идеальными одномерными дробно-квантованными проводниками, бесщелевые состояния которых топологически защищены от обратного рассеяния, а сама проводимость вдоль них осуществляется посредством спин-поляризованных состояний. Обнаружение стабильного при комнатной температуре s - p -электронного магнетизма на зигзагообразных краях нанографена [13], а также эффекта перехода магнитной связи между противоположными краями частицы из антиферромагнитной в ферромагнитную конфигурацию по достижении ее латеральным размером некоторого критического значения стало не менее значимым результатом

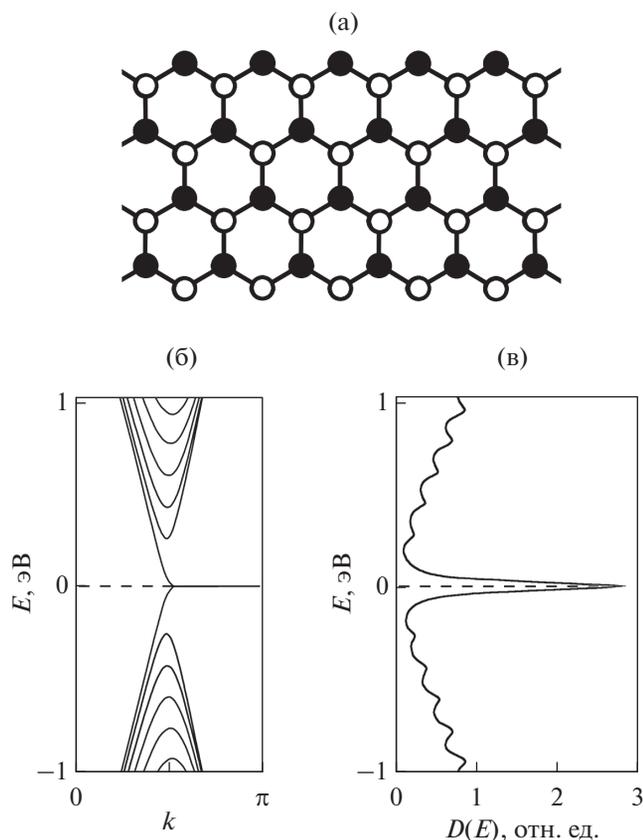


Рис. 1. Графеновая нанолента с зигзагообразными краями (а), зонная структура энергетического спектра графеновой наноленты с шестью зигзагообразными рядами в зависимости от волнового числа k (б) и соответствующая ей диаграмма плотности электронных состояний D от энергии E (в). Пунктирная линия обозначает положение уровня Ферми. Темными и светлыми кружками обозначены атомы углерода разных подрешеток графена. Диаграммы начерчены с учетом соответствующих данных [4, 8, 9].

исследования нанографенов с атомно-гладкими краями [13].

Экспериментальное обнаружение принципиально новых свойств электронов π -состояний, локализованных на зигзагообразных краях сотовидных углеродных структур, направило исследователей на поиск способов их переноса на макроуровень с целью последующего использования в функциональных материалах. Одним из путей решения этой задачи является формирование в различных матрицах или на различных поверхностях пространственно протяженных (в том числе перколяционных) структур нанографенов с зигзагообразными краями. Однако в настоящее время такие способы еще неосуществимы из-за отсутствия способов получения нужного для них количества нанографенов с зигзагообразными краями. Другой перспективный способ решения рассматриваемой задачи — это придание преимущественно

зигзагообразной формы краям нанографенов, уже являющихся элементами пространственно протяженной структуры, например перколяционной сетки в наноструктурированном углеродном материале. Очевидно, что работам в указанном направлении должны предшествовать поиск и изучение свойств углеродных материалов, содержащих такие структуры.

В настоящей работе мы сообщаем об обнаружении различных пространственно протяженных структур наноразмерных π -сопряженных областей и фрагментов углеродного каркаса в пленках оксида графена (ОГ) и его термически восстановленных производных (ТВОГ) и о результатах их комплексных исследований. Одним из основных результатов указанных исследований стало выявление в некоторых ТВОГ с наноструктурированным углеродным каркасом двумерных перколяционных сетей электрически связанных нанографенов с аномально большой плотностью состояний носителей тока вблизи уровня Ферми, что свидетельствует о присутствии в них специфических π -электронных состояний, которые могут быть стабилизированы на зигзагообразных участках линий разрыва углеродной сетки (на зигзагообразных краях нанографенов).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Приготовление образцов

В научной литературе под термином “оксид графена” понимают частицы графена с присоединенными по краям или внутри сотовидной углеродной сетки кислородсодержащими функциональными группами [34, 35]. Спектр применения ОГ необычайно широк, он используется в биомедицине, фармакологии, для химической сепарации, экстракции металлов, очистки от радионуклидов, в суперконденсаторах и т.д. [34–37]. Большинство способов получения ОГ основано на окислении кусочков графита в водной среде сильных кислот в присутствии высокоактивных окислителей [34, 35]. В настоящей работе использовали ОГ, полученный по модифицированной методике Хаммерса [38, 39], с учетом нашего опыта по синтезу кислородсодержащих соединений графита [40–42].

В качестве исходного материала для синтеза использовали природный графит, предварительно очищенный до состава, отвечающего требованиям к особо чистому графиту “ОСЧ-7-4”. Первоначально 3 г графита, 2.25 г нитрата натрия (NaNO_3 , 99%) и 186 г серной кислоты (H_2SO_4 , 96%) перемешивали в течение ~20 мин в пирекс-реакторе с системой водяного охлаждения. Затем в эту смесь постепенно добавляли 13.5 г перманганата калия (KMnO_4 , 99%) и снова перемешивали в течение ~10 ч при комнатной температуре. Далее в смесь добавляли ~3 л 5%-ного водного

раствора H_2SO_4 , после перемешивания приливали еще 90 г 30%-ного раствора пероксида водорода (H_2O_2) и снова перемешивали. После центрифугирования полученной смеси донную суспензию ОГ сначала промывали раствором 3%- $\text{H}_2\text{SO}_4/0.5\%-\text{H}_2\text{O}_2$, а затем повторно промывали деионизированной водой. Промывку донной суспензии повторяли несколько раз до исчезновения в ее спектре ЭПР сигнала двухвалентного марганца. Конечный продукт синтеза представлял собой водную суспензию (коллоидный раствор) ОГ. Пленочные структуры ОГ получали путем нанесения на кремниевые подложки его водной суспензии, последующего отжима и сушки осевшего вещества на воздухе при $\sim 70^\circ\text{C}$. При этих условиях на поверхностях подложек формируются пленки ОГ толщиной от 200 до 400 нм. Восстановление пленок ОГ осуществляли путем их отжига в атмосфере аргона при некоторой фиксированной температуре ($T_{\text{отж}}$, в градусах Цельсия; в дальнейшем для удобства и краткости изложения в ряде случаев $T_{\text{отж}}$ будет приводиться в нижнем индексе аббревиатуры ТВОГ, например ТВОГ₂₅₀). Скорость нагрева ОГ от комнатной температуры до $T_{\text{отж}}$ составляла ~ 5 град/мин. После достижения желаемой $T_{\text{отж}}$ образец выдерживали ~ 40 мин, затем охлаждали до комнатной температуры. Шаг изменения $T_{\text{отж}}$ выбирали исходя из требований решаемой задачи. В исследованиях использовали пленки ОГ и ТВОГ как находящиеся на подложке, так и механически отщепленные от нее.

Методы исследований

Рентгеновские дифрактограммы пленок ОГ и ТВОГ были записаны на приборе D8 (Bruker, ФРГ) на установке Брэгга–Брентано с источником CuK_α -излучения ($\lambda = 0.15417$ нм) в угловом диапазоне $2\theta = 5^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом 0.1° .

Спектры комбинационного рассеяния (КР) пленок ОГ и ТВОГ были записаны на конфокальном приборе Alpha 500 (Witec, ФРГ) с использованием длины волны лазера $\lambda = 531.8$ нм при низкой плотности мощности излучения (< 0.07 мВ μm^{-2}) и температуре детектора ~ 210 К. Сравнение спектров, измеренных при 100- и 1000-кратном сканировании, позволило пренебречь влиянием облучения на изучаемый объект.

Намагниченности (M) пленок ОГ и ТВОГ были измерены на магнитометре MPMS-5S SQUID (Quantum Design, США) при внешнем магнитном поле B , перпендикулярном плоскости пленок. Зависимость $M(T)$ исследовали при значениях $B = 0.5$ и 1 Тл, зависимость $M(B)$ изучали при $T = 2, 150$ и 300 К в магнитных полях до 5 Тл. В соответствии с требованиями к подготовке образца для измерений пробирку с ним предварительно откачивали до $\sim 10^{-7}$ торр и затем заполняли газообразным ге-

лием. Указанная методика подготовки образцов позволяет пренебречь влиянием сорбции триплетного кислорода на данные измерений магнитной восприимчивости.

Спектры ЭПР пленок ОГ и ТВОГ были записаны на спектрометре EMX-6.1 (Bruker, ФРГ) в X-диапазоне рабочих частот при модуляции магнитного поля 100 кГц. Температурно-зависимые измерения проводили в непрерывном потоке газообразного азота с помощью стандартного блока переменной температуры BVT 3000 (Bruker, ФРГ). Интегральные интенсивности и значения g -факторов сигналов ЭПР калибровали соответственно по интегральной интенсивности и значению $g = 2.002293 \pm 0.000003$ сигнала спинового резонанса на электронах проводимости наночастиц Li в эталонном образце LiF : Li, которые в интервале от 2 до 400 К не изменяются [43]. Экспериментальный спектр ЭПР раскладывали на компоненты с помощью приложения “Bruker SimFonia” (версия 1.25).

Исследования пленок ОГ и ТВОГ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были выполнены на приборе KRATOS ES 3000 (KRATOS, Великобритания) с источником рентгеновского излучения AlK_α . В процессе измерений вакуум в камере энергоанализатора прибора поддерживали на уровне $\sim 10^{-10}$ торр. Шкалу энергий прибора калибровали с помощью линии $\text{Ag}3d$ с энергией связи $E_{\text{св}} = 368.3$ эВ. Экспериментальный РФЭ-спектр после коррекции на нулевую линию раскладывали на компоненты с помощью приложения “XPSPEAK 4.1”. Известно [44], что в РФЭ-спектрах графена и стопок (пачек), состоящих из нескольких графенов, форма линии $\text{C}1s$ -электронов асимметричная. С учетом этого факта при разложении на компоненты линии $\text{C}1s$ -электронов пленок ТВОГ, восстановленных при высоких температурах, для описания формы линии sp^2 -гибридизованного состояния углерода было выбрано выражение Доньяха–Шунича [45] с варьируемым параметром асимметрии α , равным его значению для линии $\text{C}1s$ -электронов в графене и стопках (пачках), состоящих из нескольких графенов ($\alpha = 0.1$) [44].

Морфологию пленок изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) марки JSM-6700F FE-SEM (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок было измерено четырехконтактным методом на лабораторной установке, за его значение при данной температуре принимали среднее значение сопротивления по данным четырех измерений от различных участков образца.

Таблица 1. Значения параметров рентгеновских отражений и структур оксида графена и его термически восстановленных производных

Образец	$2\theta_{002}$ ($2\theta_{10}$)	ΔW_{002} (ΔW_{10})	d_c (r_{C-C})	L_c (L_a)
	град		нм	
ОГ	12.00 (42.42)	1.70 (0.88)	0.737 (0.1419)	4.65 (17.20)
ТВОГ ₂₅₀	23.53 (42.18)	6.09 (2.98)	0.378 (0.1427)	1.28 (5.08)
ТВОГ ₇₅₀	26.58 (42.21)	3.51 (1.90)	0.339 (0.1426)	2.20 (7.97)
ТВОГ ₉₀₀	25.63 (42.49)	5.10 (5.19)	0.347 (0.1417)	1.52 (2.92)
ТВОГ ₁₀₀₀	24.56 (41.24)	5.40 (4.75)	0.362 (0.1458)	1.44 (3.20)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные рентгеновской дифракции и электронной микроскопии

Интерференционную функцию рентгеновского рассеяния пленки ОГ (профиль рентгеновского рассеяния после коррекции на поглощение, поляризацию, лоренц-фактор и атомный форм-фактор) можно аппроксимировать суммой четырех лоренцианов с максимумами при $2\theta = 12^\circ$, 21.1° , 32.4° и 42.4° (рис. 2, спектр 1). Первый и последний пики типичны для дифрактограмм ОГ [35, 46, 47] и относятся к отражениям (002) и (10) соответственно. Присутствующие между ними широкие малоинтенсивные пики в литературе обычно относят к отражениям от разупорядоченных метастабильных структур, образующихся в ходе химической обработки графита для получения ОГ [47]. Наличие на дифрактограмме пленки ОГ отражения (002) и его значительная ширина свидетельствуют о том, что она состоит из множества тонких пачек (стопок) окисленных углеродных слоев, т.е. имеет ламинарное строение. Присутствие на дифрактограмме двумерного отражения (10) указывает на наличие в этих слоях упорядоченных областей. Ламинарное строение пленки ОГ подтверждает и СЭМ-изображение поперечного среза пленки ОГ (рис. 2, врезка). Здесь уместно отметить, что в научной литературе терминами “графен” и “оксид графена” называют не только отдельные (изолированные) слои этих веществ, но и их пачки (стопки), содержащие до 8 слоев, поскольку им также присущи свойства монослоев [35, 48].

По характерным особенностям зависимостей координаты $2\theta_{002}$ и ширины ΔW_{002} отражения (002) от $T_{отж}$ (рис. 2, табл. 1) можно выделить три температурных интервала восстановления пленки ОГ. До ТВОГ₂₅₀ отражение (002), уширяясь, смещается в сторону больших значений 2θ (рис. 2, спектр 2). От ТВОГ₂₅₀ до ТВОГ₇₅₀ оно продолжает смещаться в сторону больших углов, но при этом заметно сужается (рис. 2, спектр 3). От ТВОГ₇₅₀ до ТВОГ₁₀₀₀ отражение (002), уширяясь, смещается

немного в сторону меньших значений 2θ (рис. 2, спектры 4 и 5).

Координата $2\theta_{10}$ двумерного пика (10) слабо зависит от температуры восстановления ОГ (рис. 2, табл. 1). При этом зависимость его ширины ΔW_{10} от $T_{отж}$ является заметной и немонотонной. Слабоинтенсивные пики, наблюдаемые в ОГ между отражениями (002) и (10), исчезают при его отжиге, что подтверждает предположение об их метастабильной природе.

Присутствие широкого отражения (002) на дифрактограммах всех изученных пленок ТВОГ означает, что они состоят из множества тонких пачек (стопок) восстановленных или частично восстановленных углеродных слоев, т.е., как и пленки ОГ, имеют ламинарное строение. Присутствие на этих дифрактограммах двумерного отражения (10) указывает на наличие в пленках ТВОГ упорядоченных участков/фрагментов углеродного каркаса. Немонотонные изменения параметров пика (002) и ширины пика (10) от $T_{отж}$ (рис. 1, табл. 1) свидетельствуют о наличии нескольких механизмов восстановления пленок ОГ, каждый из которых доминирует в определенном температурном интервале.

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния

Спектры КР пленок ОГ и всех ТВОГ содержат два интенсивных не полностью разрешенных максимума при значениях волнового числа $k \sim 1347$ и ~ 1607 см^{-1} (рис. 3, спектры 1–3). Спектры хорошо аппроксимируются суммой нескольких лоренцианов (G-, D- и D'-полосы) и гауссианов (T- и D''-полосы) (рис. 3, спектры 1–3). В спектре КР пленки ОГ интегральная интенсивность полосы D (I_D) примерно равна сумме интегральных интенсивностей полос G и D' ($I_{G+D'}$) (рис. 2, спектр 1). От ОГ до ТВОГ₇₅₀ отношение $I_D/I_{G+D'}$ уменьшается на $\sim 20\%$ (рис. 3, спектры 2 и 3). От ТВОГ₇₅₀ до ТВОГ₁₂₀₀ зависимость этого отношения от $T_{отж}$ имеет колоколообразный вид с максимумом ~ 2.5 , достигаемым в ТВОГ₁₀₀₀ (рис. 3, спектры 2 и 3; график 4).

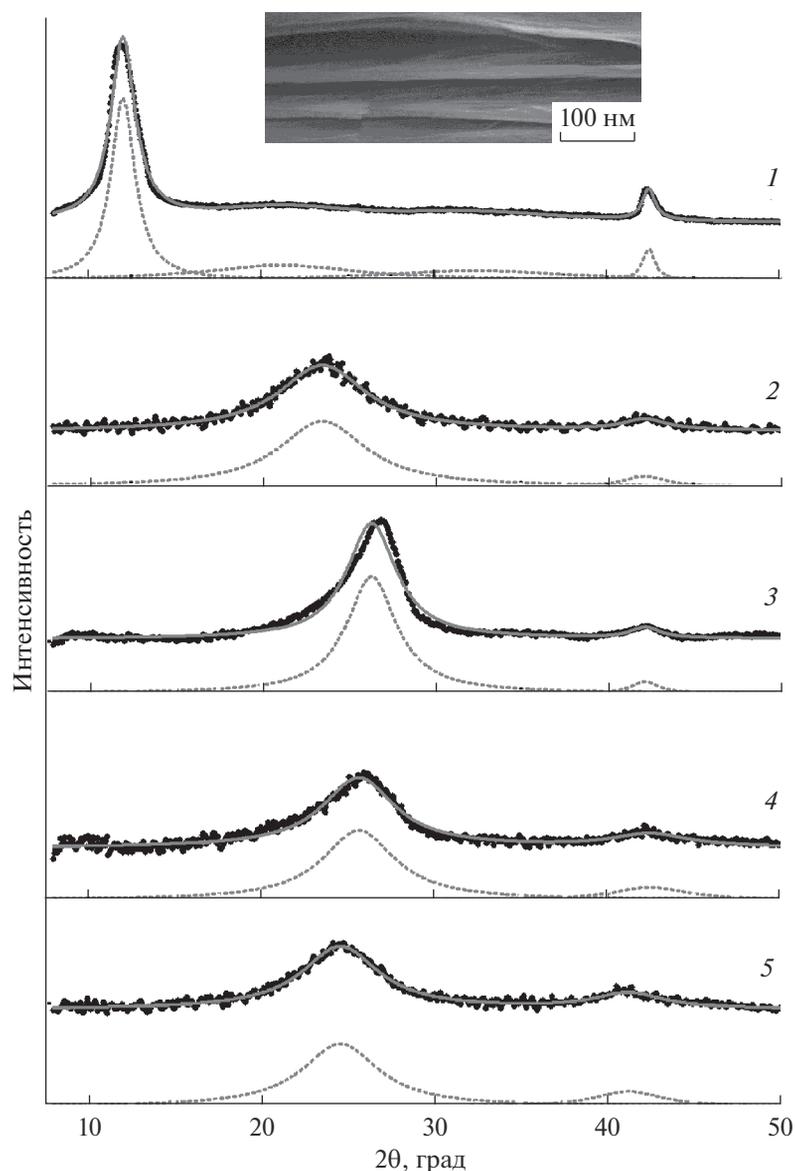


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции пленок ОГ (1), ТВОГ₂₅₀ (2), ТВОГ₇₅₀ (3), ТВОГ₉₀₀ (4) и ТВОГ₁₀₀₀ (5) и их разложение на лоренцианы (штриховые линии). Сплошная линия – сумма всех лоренцианов. Для наглядности экспериментальные спектры и результаты их разложения на компоненты сдвинуты вдоль оси ординат. На врезке представлено СЭМ-изображение поперечного среза пленки ОГ.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

В РФЭ-спектре $C1s$ -электронов пленок ОГ присутствуют два не полностью разрешенных максимума при энергиях связи $E_{св} = \sim 285$ и ~ 287 эВ (рис. 4, спектр 1). В $C1s$ -спектрах пленок, восстановленных при 250°C и выше, в области энергий связи $290\text{--}292$ эВ дополнительно фиксируется слабый пик, который в литературе относят к $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждениям делокализованных π -электронов (*shake up* сателлиты π -типа [49]). $C1s$ -спектр

ОГ можно представить в виде суммы шести гауссианов, отвечающих sp^2 -углероду ($C=C$, 284.5 эВ), sp^3 -углероду ($C-C$, 285.1 эВ), углероду в гидроксильных ($C-OH$, 286 эВ), эпоксидных ($C-O-C$, 287.1 эВ), карбонильных ($C=O$, 287.8 эВ) и карбоксильных ($O=C-OH$, 289.1 эВ) группах. $C1s$ -спектры всех изученных ТВОГ можно аппроксимировать суммой гауссовых линий, отвечающих тем же химическим группам, что и в ОГ, и дополнительно одной лоренцевой линией, отвечающей $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждениям (рис. 4, спектры 2–4). Вклады в спектры $C1s$ -электронов пленок ОГ и

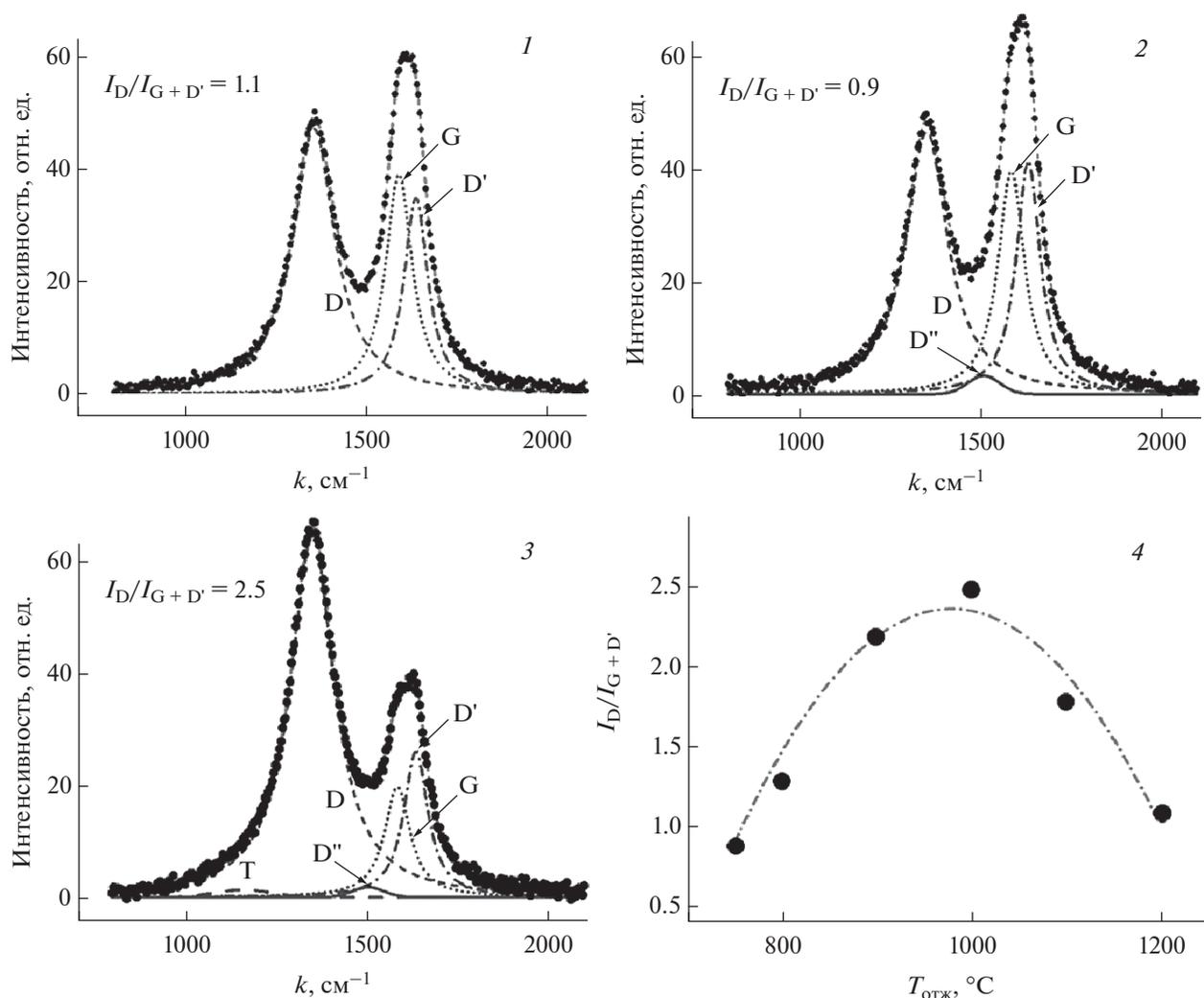


Рис. 3. Спектры КР пленок ОГ (1), ТВГО₇₅₀ (2) и ТВГО₁₀₀₀ (3). Для каждого спектра приведен результат его разложения на лоренцевы (G, D, D') и гауссовы (T, D'') компоненты. На графике 4 представлена зависимость отношения интегральной интенсивности компоненты D (I_D) к сумме интегральных интенсивностей компонент G и D' ($I_{G+D'}$) от $T_{\text{отж}}$ (штрих-точечная линия проведена только для удобства восприятия).

ТВГО соответствующих электронов атома углерода во всех его перечисленных выше химических состояниях, а также $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждений представлены в табл. 2.

Данные магнитных методов исследований

Линейная зависимость $M(B)$ в малых полях ($|B| < 0.5$ Тл) и нулевая намагниченность при $B = 0$ указывают на отсутствие в ОГ ферро- и суперпа-

Таблица 2. Вклады химических групп углерода и $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждений в рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s-электронов пленок оксида графена и его термически восстановленных производных

Образец	Вклады химических групп и $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждений (в %)						
	C=C (sp^2)	C-C (sp^3)	C-OH	C-O-C	C=O	C-OOH	$\pi \rightarrow \pi^*$
ОГ	13.2	28.6	15.2	32.4	6.2	4.4	~0
ТВГО ₂₅₀	26.7	19.2	12	30.2	5.9	2.4	3.6
ТВГО ₇₅₀	54.2	6.6	6.2	21.1	5.7	1.8	4.4
ТВГО ₁₀₀₀	76.4	1.2	4.1	7.2	4.6	1.4	5.1

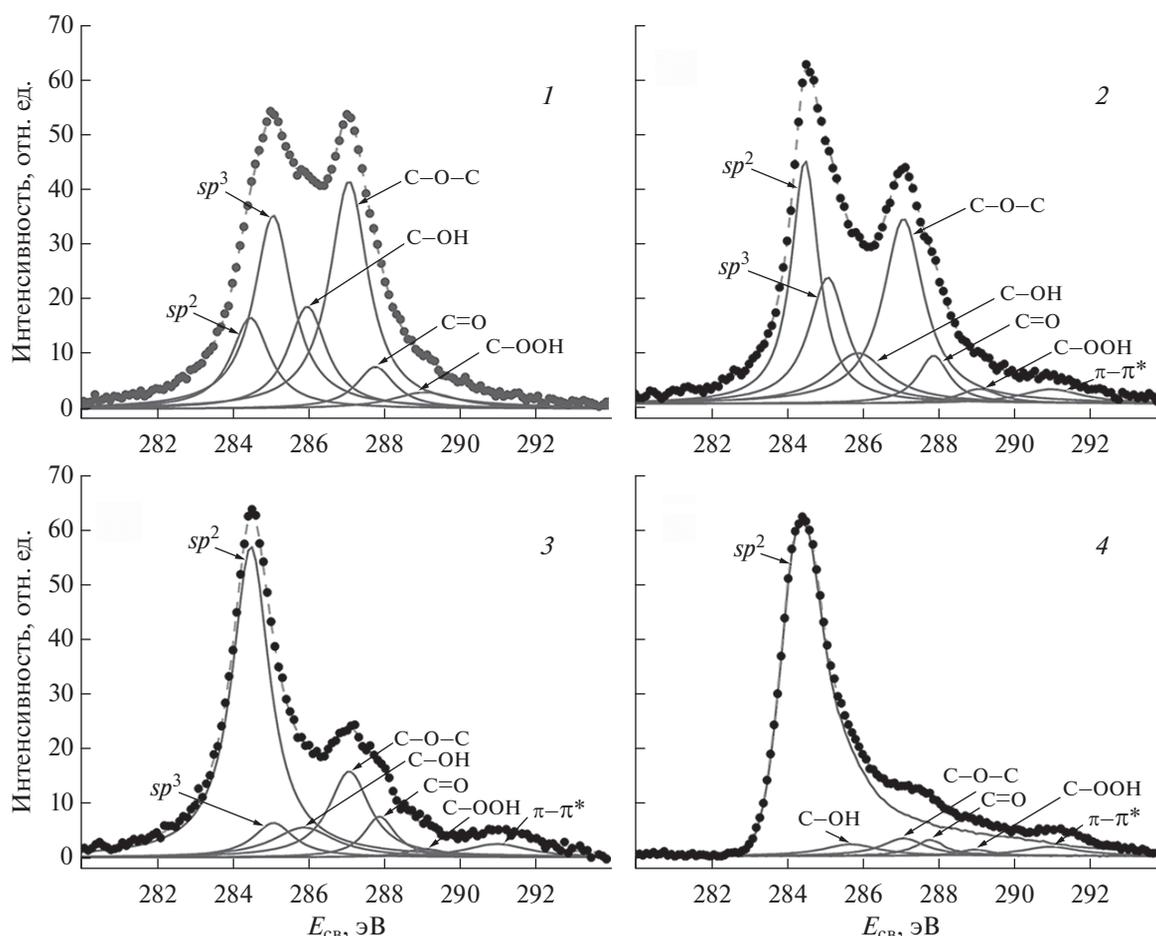


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры C1s-электронов пленок ОГ (1), ТВОГ₂₅₀ (2), ТВОГ₇₅₀ (3) и ТВОГ₁₀₀₀ (4). Точки – экспериментальный спектр, сплошные линии – компоненты разложения спектра, штриховая линия – сумма всех компонент разложения.

рамагнитных примесей. Намагниченность насыщения ОГ равна $1.1 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ и мало изменяется до ТВОГ₂₅₀ (табл. 3). От ТВОГ₂₅₀ до ТВОГ₇₅₀ она убывает и во втором образце достигает своего минимального значения, которое в ~ 5 раз меньше, чем в ОГ. От ТВОГ₇₅₀ до ТВОГ₁₀₀₀ намагнитенность увеличивается в ~ 1.6 раза. При комнатной температуре удельная магнитная восприимчивость χ_g всех изученных пленок отрицательная, и при понижении температуры она монотонно увеличивается (рис. 5).

Спектры ЭПР пленок ОГ и ТВОГ_{<750} содержат единственный узкий лоренциан с межпиковой шириной ~ 0.21 мТл и значением g -фактора, равным 2.0030 ± 0.0002 . Интенсивность этого сигнала изменяется обратно пропорционально температуре. В спектрах ЭПР пленок ТВОГ_{>750} присутствуют два лоренциана различной ширины, значения g -факторов которых в пределах точности измерений совпадают и равны 2.0028 ± 0.0002 (рис. 5, врезка). При изменении температуры ин-

тегральные интенсивности широкой и узкой компонент спектров ЭПР указанных пленок соответственно не изменяются и изменяются обратно пропорционально температуре. С учетом

Таблица 3. Значения намагнитенности насыщения (M), постоянной Кюри (C), температуры Кюри (Θ), диамагнитного вклада в восприимчивость (χ_0) и концентрации локализованных спинов (N_S) в пленочных структурах оксида графена и его термически восстановленных производных

Образец	M , $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$	$C \times 10^4$, $\text{см}^3 \text{ К г}^{-1}$	Θ , К	$\chi_{\text{dia}} \times 10^6$, $\text{см}^3 \text{ г}^{-1}$	$N_S / 10^{19}$, спин г^{-1}
ОГ	1.1	1	-4.4	-1.4	11.7
ТВОГ ₂₅₀	0.9	0.83	-3.9	-1.8	9.7
ТВОГ ₇₅₀	0.19	0.18	-2.2	-3.2	2.1
ТВОГ ₉₀₀	0.26	0.24	-2.6	-2.6	2.8
ТВОГ ₁₀₀₀	0.31	0.28	-2.8	-2.1	3.3

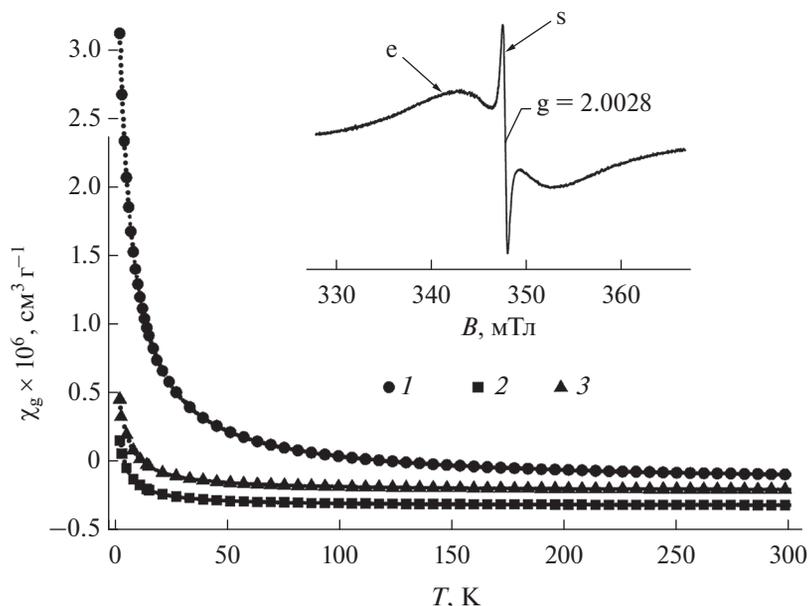


Рис. 5. Зависимости удельной магнитной восприимчивости χ_g от температуры в пленках ОГ (1), ТВОГ₇₅₀ (2) и ТВОГ₁₀₀₀ (3). Точечные линии – кривые аппроксимации, описываемые выражением (2) со значениями его параметров из табл. 2. На врезке приведен спектр ЭПР пленки ТВОГ₁₀₀₀; стрелками указаны сигналы подвижных (e) и локализованных (s) спинов.

этих наблюдений узкий сигнал в спектрах ЭПР изученных образцов был отнесен к резонансу на локализованных магнитных моментах, а широкий сигнал, наблюдаемый в спектрах ЭПР ТВОГ_{>750}, – к спиновому резонансу на электронах проводимости (СРЭП).

Данные измерений поверхностного электрического сопротивления

Пленка ОГ при комнатной температуре имеет большое поверхностное электрическое сопротивление $\sim 2.2 \times 10^6$ Ом/□, которое значительно уменьшается при ее восстановлении. В пленках ТВОГ₂₅₀, ТВОГ₇₅₀, ТВОГ₉₀₀ и ТВОГ₁₀₀₀ оно равно $\sim 6.5 \times 10^5$, $\sim 1.5 \times 10^3$, $\sim 7 \times 10^2$ и $\sim 4.5 \times 10^2$ Ом/□ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ данных исследований строения и электропроводности

Основные структурные параметры пленок ОГ и ТВОГ были определены из их спектров рентгеновской дифракции. Средняя толщина (L_c) тонких пачек ОГ и ТВОГ была оценена путем подстановки параметров отражения (002) в уравнение Шеррера [50] с коэффициентом K , равным 0.9 (табл. 1). Средние латеральные размеры (L_a) малых упорядоченных областей в слоях ОГ и фрагментов углеродного каркаса в ТВОГ были оцене-

ны путем подстановки параметров двумерного отражения (10) в уравнение Шеррера [50] с константой Уоррена, равной 1.84 [51]. Средние межслоевые расстояния (d_c) в тонких пачках ОГ и ТВОГ и средние межатомные расстояния (r_{C-C}) в упорядоченных областях углеродного каркаса были определены с помощью выражения Брэгга [52] с использованием соответственно значений углов θ_{002} и θ_{10} . Среднее число слоев n в пачках (стопках) ОГ и ТВОГ было определено с помощью выражения $n = L_c/d_c + 1$.

Расчеты, выполненные с использованием указанных выше подходов и выражений, показывают, что пленки ОГ состоят из множества тонких пачек, содержащих в среднем 7–8 окисленных углеродных слоев, удаленных друг от друга на $d_c = 0.737$ нм (табл. 1). В ОГ межслоевые расстояния, близкие к найденному значению d_c , характерны для соединений, у которых между окисленными слоями углерода присутствует в среднем один слой молекул воды [53]. При нормальных условиях молекулы воды в них фиксированы (их трансляционные движения “заморожены”) и примыкают к окисленным гидрофильным слоям углерода с обеих сторон [54].

Оксид графена относится к соединениям переменного состава (бертоллидам) и характеризуется неоднородным строением, в том числе вариацией химического состава вдоль углеродных слоев [34, 35]. С учетом этого небольшие упорядоченные области в слоях ОГ, на наличие кото-

рых указывает двумерное отражение (10) на его дифрактограмме (рис. 1, спектр 1), можно интерпретировать как неокисленные участки sp^2 -гибридизованного углерода (далее “ sp^2 -островки”, рис. 6а). Отметим, что при выбранной геометрии эксперимента само присутствие этого отражения на дифрактограмме пленки ОГ свидетельствует о непараллельности плоскостей “ sp^2 -островков” и поверхности подложки, что можно объяснить волнистой морфологией пленок (рис. 2, врезка).

Данные РФЭС подтверждают вывод о присутствии в пленке ОГ неокисленных участков углеродной сетки. Действительно анализ C1s-спектра пленки ОГ указывает на присутствие в нем компоненты, характерной для sp^2 -гибридизованного углерода (рис. 4, спектр 1). Надо полагать, в основном это те самые атомы углерода, которые образуют “ sp^2 -островки”. Высокое поверхностное сопротивление пленки ОГ и отсутствие в его РФЭС-спектре *shake-up* спутников свидетельствуют о плохом электрическом контакте между рассматриваемыми “островками”. С этим выводом согласуется и близкое к атомному значение диэлектрической восприимчивости пленки ОГ, измеренное при ориентации *B* перпендикулярно слоям ОГ (табл. 3). Очевидной причиной электрической изолированности “ sp^2 -островков” является присутствие между ними непроводящих участков (прослоек) с высоким содержанием матричного sp^3 -гибридизованного углерода.

Значение d_c в ТВОГ₂₅₀ примерно в 2 раза меньше, чем в ОГ (табл. 1). Такое аномальное уменьшение межслоевого расстояния можно объяснить только уходом (испарением) из межслоевых пространств ОГ интеркалированных молекул воды. Обращает на себя внимание, что наблюдаемое при этом уменьшение средней толщины пачек ОГ заметно превосходит ее ожидаемое уменьшение вследствие выявленного изменения межслоевого расстояния. Указанное расхождение свидетельствует о частичном расслоении пачек ОГ при 250°C. По всей видимости, причиной этого является переход молекул воды в межслоевых пространствах в газоподобное состояние, что существенно увеличивает их давление на углеродные слои.

По данным РФЭС, при 250°C ОГ покидает и некоторая часть кислородсодержащих групп, в основном это гидроксильные и карбоксильные группы (рис. 4, спектр 2, табл. 2). Известно [54, 55], что уход последних из ОГ происходит без разрыва ароматических связей в слоях углерода. По этой причине обеднение внутренних областей пленок указанными группами должно приводить как к увеличению размеров существующих “ sp^2 -островков”, так и к зарождению там новых подобных образований [56]. Очевидно, между “ sp^2 -островками” одновременно могут появиться и тонкие

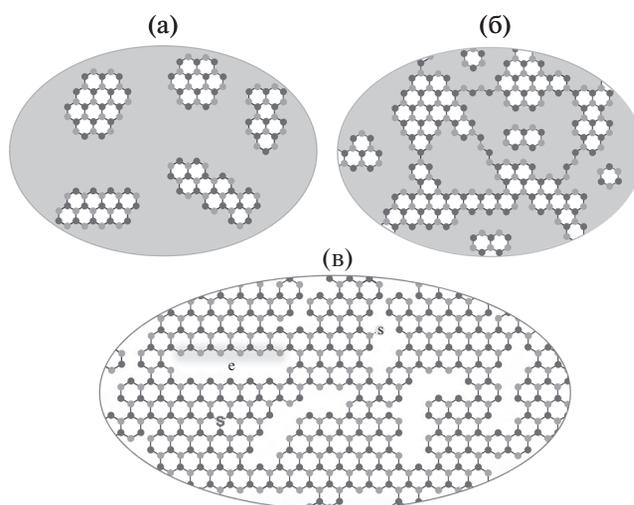


Рис. 6. Схематические изображения “островков” sp^2 -углерода в исходной пленке оксида графена (а), их электрически связанных перколяционных кластеров в частично восстановленном оксиде графена (б) и нанофрагментированном оксиде графена (в). Точки и серый фон отвечают атомам углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и областям матричного (окисленного) sp^3 -углерода соответственно. Буквами “s” и “c” обозначены локализованные электроны (спины) и подвижные электроны π -состояний, стабилизированных на зигзагообразном краю одной из многоатомных вакансий углеродной сетки (на краю нанографена) соответственно. Атомы углерода разных подрешеток графена окрашены в разные оттенки серого.

проводящие каналы, состоящие, например, из цепочек восстановленных sp^2 -углеродов и/или их ароматических колец (рис. 6б). Поверхностное электрическое сопротивление ТВОГ₂₅₀ в несколько раз меньше, чем в ОГ, что согласуется с наличием в нем перколяционной сетки электрически связанных “ sp^2 -островков”.

Средний латеральный размер упорядоченных областей углеродного остова в ТВОГ₂₅₀ заметно меньше, чем в ОГ (табл. 1). Указанный результат можно объяснить тем, что в рассматриваемом образце латеральные размеры большинства новых “ sp^2 -островков”, сформировавшихся при уходе из ОГ кислородсодержащих функциональных групп, значительно меньше, чем у аналогичных образований в исходной пленке ОГ (рис. 6б).

При увеличении $T_{отж}$ от 250 до 750°C углеродные слои сближаются еще на 0.039 нм (табл. 1). Частично указанное изменение d_c может быть вызвано уходом из пленок молекул воды из областей (пустот) между кислородсодержащими функциональными группами. Другой его причиной может быть доминирующий в этом температурном интервале уход из пленок гидроксильных групп (рис. 4, спектры 2 и 3, табл. 2). Происходящее при этом увеличение L_a логично связать с увеличени-

ем средних латеральных размеров всех (как старых, так и новых) “ sp^2 -островков”. Обращает на себя внимание, что в ТВОГ₇₅₀, несмотря на меньшее, чем в ТВОГ₂₅₀, межслоевое расстояние, сами пачки частично восстановленного ОГ толще. Следовательно, некоторые углеродные слои, отщепившиеся от указанных пачек при 250°C вследствие “закипания” интеркалированных слоев воды при более высоких температурах восстановления вновь воссоединяются с ними.

С увеличением $T_{отж}$ нарастает уход из ОГ эпоксидных групп (рис. 4, спектры 1–4, табл. 2). Уход этих групп сопровождается разрывом ароматических связей в областях между “ sp^2 -островками”, поскольку при этом часть из них конвертируется в газ CO₂ и/или CO, используя для этого матричный углерод [54, 55, 57]. По-видимому, уменьшение L_a более чем в два раза при увеличении $T_{отж}$ от 750 до 1000°C связано именно с указанным механизмом восстановления пленок ОГ. В ТВОГ₁₀₀₀ значения d_c и L_c соответственно больше и меньше, чем в ТВОГ₇₅₀. Эти данные, в полном согласии с изложенной выше моделью дефектообразования в ТВОГ_{>750}, можно объяснить соответственно появлением (и движением) в межслоевых пространствах ТВОГ₁₀₀₀ газообразных продуктов восстановления ОГ и повторным расщеплением его частично восстановленных пачек из-за давления указанных продуктов на углеродные слои.

Полоса G, присутствующая в спектрах КР всех рассматриваемых пленок (рис. 3, спектры 1–3), по своим характеристикам является аналогом одноименной полосы в спектрах КР графита и графена [58–60]. Она активируется двукратно вырожденной оптической фононной модой симметрии E_{2g} в центре зоны Бриллюэна, возникающей из-за колебаний sp^2 -атомов углерода в плоскости [58–60]. Очевидно, присутствие этой полосы в КР-спектре ОГ подтверждает сделанный ранее вывод о наличии в нем неокисленных участков углеродного остова (“ sp^2 -островков”). Согласно [58–61], полосы D и D' присутствуют (причем одновременно) в спектрах КР наноструктурированных углеродных материалов, а также несовершенных графитов и графена. Эти полосы активируются в результате двухэтапного процесса рассеяния электронов с обязательным участием дефектов, которыми могут быть и края структурных блоков (доменов) образца. В результате указанного рассеяния электроны совершают междолинные (полоса D) или внутрислоиновые (полоса D') переходы с изменением волнового вектора в окрестности точки K зоны Бриллюэна на волновой вектор в окрестности точки K' этой же зоны. С учетом сказанного присутствие интенсивных полос D и D' в КР-спектрах ОГ (рис. 3, спектр 1) и ТВОГ (рис. 3, спектры 2 и 3) можно объяснить рассея-

нием электронов соответственно на границах многочисленных “ sp^2 -островков” и на дефектах восстановленных углеродных слоев, в том числе на краях их фрагментов. Полосы D" (рис. 3, спектры 2 и 3) и T (рис. 3, спектр 3) в литературе интерпретируют как принадлежащие соответственно к sp^2 - и sp^3 -фракциям аморфной фазы углерода [62, 63].

В наноструктурированных углеродных материалах отношение $I_D/I_{G+D'}$ обратно пропорционально средним латеральным размерам наночастиц [58–61]. Следовательно, увеличение этого отношения от 0.9 до 2.5 при повышении $T_{отж}$ от 750 до 1000°C (рис. 3, спектры 2 и 3) качественно согласуется с данными рентгеновской дифракции, указывающими на существенное уменьшение при этом L_a (табл. 1). С другой стороны, небольшое уменьшение $I_D/I_{G+D'}$ от ОГ к ТВОГ₇₅₀ (рис. 3, спектры 1 и 2) находится в явном противоречии с данными этого метода, согласно которым L_a в рассматриваемом температурном интервале восстановления ОГ хотя и изменяется немонотонно, его значение во всех образцах заметно меньше, чем в ОГ. Происхождение указанного несоответствия может быть связано с тем, что обратная корреляция между L_a и $I_D/I_{G+D'}$, выявленная в рядах химически однородных наноструктурированных углеродных материалов [58–60], не соблюдается в рядах их химически неоднородных производных, к которым относятся и частично восстановленные ОГ. Причиной колоколообразного вида зависимости $I_D/I_{G+D'}$ от $T_{отж}$ при высоких температурах восстановления ОГ (рис. 3, график 4), по-видимому, является конкуренция процессов дефектообразования в углеродном остове, связанных с уходом из образца некоторых кислородсодержащих групп, и процессов термического восстановления углеродной сетки, эффективность которых нарастает вместе с $T_{отж}$. Отметим, что обсуждаемый вид зависимости $I_D/I_{G+D'}$ от температуры процесса восстановления ОГ наблюдался и в других экспериментах, в частности, в опытах по восстановлению ОГ путем его термической обработки в этаноле при высоких температурах этого реагента [64].

На данной частоте лазера λ средний латеральный размер частиц в наноструктурированных углеродных материалах можно оценить из соотношения [58]:

$$L_a \approx (2.4 \times 10^{-10}) \lambda^4 (I_D/I_{G+D'})^{-1}. \quad (1)$$

Расчеты L_a , выполненные с помощью выражения (1) для ТВОГ₇₅₀, ТВОГ₉₀₀ и ТВОГ₁₀₀₀, приводят соответственно к значениям ~18.3, ~7.5 и ~6.6 нм. Найденные значения L_a коррелируют со значениями, определенными из рентгеновских дифрактограмм соответствующих пленок (табл. 1). Та-

ким образом, данные обоих использованных в работе структурных методов указывают на то, что в ряду изученных пленок ТВОГ углеродный остов наиболее фрагментирован в образцах, восстановленных около 1000°C. В этих пленках из-за большого числа дефектов углеродные слои только условно можно считать графенами. По-видимому, правильной рассматривать их как двумерные сетки нанографенов, электрически связанных друг с другом посредством небольшого числа общих атомов углерода (рис. 6в).

От ТВОГ₇₅₀ до ТВОГ₁₀₀₀ поверхностное электрическое сопротивление пленок уменьшается, несмотря на их растущую дефектность. Однако это противоречие кажущееся, поскольку пленки ТВОГ не являются химически однородными проводниками. Из-за этого в пленках, подвергнутых термообработке при более высоких температурах, будет больше не только дефектов, но и восстановленных π -сопряженных фрагментов углеродного остова (элементов перколяционной сетки), окаймленных частью этих дефектов.

Анализ данных исследований магнитных свойств

Экспериментальные зависимости $\chi_g(T)$ пленок ОГ и ТВОГ хорошо аппроксимируются суммой температурно-зависимой парамагнитной и не зависящей от температуры диамагнитной составляющих (рис. 5):

$$\chi_g(T) = C/(T - \Theta) + \chi_{\text{dia}}. \quad (2)$$

Значения входящих в выражение (2) параметров C (постоянная Кюри), Θ (температура Кюри) и χ_{dia} (диамагнитный вклад в восприимчивость) для пленок ОГ и некоторых ТВОГ приведены в табл. 3. Полагая, что парамагнетизм исследуемых пленок обусловлен спинами локализованных электронов, по найденным значениям C , используя определение этой постоянной [65], легко можно оценить концентрации локализованных спинов N_S в образцах. Отметим, что парамагнитное поведение всех изученных ТВОГ вплоть до гелиевых температур согласуется с отрицательным результатом исследований [66], нацеленных на выявление в графене при этих же температурах магнитоупорядоченных состояний, индуцированных точечными дефектами различного происхождения. В то же время ненулевое значение Θ и его отрицательный знак в ОГ и ТВОГ указывают соответственно на наличие между частью локализованных спинов магнитного обменного взаимодействия и его антиферромагнитную природу.

При образовании ковалентной связи между атомом углерода внутренних областей графена и кислородом функциональной группы, например кислородом эпокси- или гидроксильной группы, происходит локальная регибридизация σ - и π -ор-

биталей атома углерода [34, 35, 67, 68]. В результате кристаллическое поле углеродного остова вблизи функционализированного атома искажается. Одним из следствий этого является уход p_z -электронов атомов углерода, смежных с функционализированным атомом, из π -системы графена, т.е. их локализация. Резонанс на множестве таких локализованных неспаренных электронов и представляет собой ЭПР окисленных углеродных слоев [68]. При восстановлении ОГ без разрыва ароматических связей в углеродном каркасе электроны, локализованные на орбиталях атомов углерода, смежных с восстановленным атомом, воссоединяются с π -системой углеродного остова. Вследствие этого число локализованных электронов (спинов) в образце уменьшается. С учетом вышесказанного слабые изменения интегральной интенсивности сигнала ЭПР и намагниченности от ОГ до ТВОГ₂₅₀ (табл. 2), несмотря на фиксируемый методом РФЭС уход при этом из ОГ части кислородсодержащих групп (рис. 4, спектры 1 и 2), можно объяснить тем, что в условиях рассматриваемых опытов уменьшение числа локализованных спинов во внутренних областях пленок приблизительно компенсируется увеличением их количества на σ -орбиталях краевых атомов углерода вследствие разрыва слабых ковалентных связей между ними и атомами кислорода некоторых функциональных групп (например, с атомом кислорода COOH-группы).

Отсутствие сигнала СРЭП в ТВОГ_{<750} и его наличие в более дефектных ТВОГ_{≥750} может быть связано с тем, что в первых из них скорость релаксации спинов (ширина резонанса) подвижных электронов sp^2 -участков структуры существенно больше, чем во вторых. Причина такого отличия может заключаться в высокой концентрации магнитных орбиталей на границах “ sp^2 -островков”, граничащих с матричными sp^3 -областями, по сравнению с концентрацией таких орбиталей на линиях разрыва углеродной сетки (на краях нанографенов). Однако в ТВОГ_{≥750} сигнал СРЭП может иметь и принципиально иное происхождение. Действительно, линии разрыва углеродной сетки (края нанографенов), образующиеся при высокотемпературном восстановлении ОГ, могут иметь разную, в том числе зигзагообразную форму. При определенной длине зигзагообразных участков на них могут стабилизироваться специфические краевые π -электронные состояния (топологические нулевые моды), имеющие аномально высокую плотность $D(\epsilon)$ на уровне Ферми $\epsilon = \epsilon_F$ [4, 8–10, 12–15, 19, 20, 26–33]. В принципе, электроны именно таких состояний могут вносить доминирующий вклад в сигнал СРЭП пленок ТВОГ_{≥750}.

При наличии в спектре ЭПР образца различных резонансов на электронах проводимости и на

локализованных электронах $D(\epsilon_F)$ можно оценить путем сравнения их интенсивностей. Интегральные интенсивности резонансов на подвижных (I_e) и локализованных (I_s) электронах при одинаковых и равных 2 значениях их g -факторов определяются соответственно выражениями [65, 69]:

$$I_e = C_1 \mu_B^2 D(\epsilon_F), \quad (3a)$$

$$I_s = C_2 \mu_B^2 N_s / k_B T, \quad (3b)$$

где μ_B — магнетон Бора, k_B — постоянная Больцмана, значения коэффициентов C_1 и C_2 зависят от геометрии эксперимента, температуры, добротности резонатора и других условий измерений. В наших опытах $C_1 = C_2$, поскольку оба рассматриваемых резонанса фиксируются от одного и того же образца и в одинаковых экспериментальных условиях. С учетом этого из отношения выражений (3a) и (3b) находим:

$$D(\epsilon_F) = (I_e / I_s) (N_s / k_B T). \quad (4)$$

Оценка $D(\epsilon_F)$ с помощью этого выражения в пленках, восстановленных при 750, 900 и 1000°C, показывает, что в них она превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите соответственно в ~19, ~26 и ~16 раз (при указанных оценках мы использовали значения I_e и I_s , определенные из спектра ЭПР исследуемой пленки при 110°C (рис. 5, вставка), и значение N_s , найденное из данных измерения его $\chi_g(T)$ при низких температурах (рис. 5, табл. 3)). Согласно теоретическим [8–10] и экспериментальным [4, 12–15, 19, 20, 26–33] исследованиям электронного строения наноразмерных сотовидных углеродных структур, порядок найденных значений $D(\epsilon_F)$ в ТВОГ_{>750} является ожидаемым и характерным для частиц с большой долей краев зигзагообразной формы. Поэтому результаты проведенных оценок $D(\epsilon_F)$ в ТВОГ_{>750} можно рассматривать как косвенный аргумент в пользу присутствия в них π -электронных состояний, стабилизированных на зигзагообразных линиях разрыва углеродных сеток (на краях нанографенов). Для полноты обсуждения происхождения высоких значений $D(\epsilon_F)$ в ТВОГ_{>750} отметим, что, согласно расчетам [70], делокализованные электронные состояния вблизи уровня Ферми графена могут быть порождены и сильными точечными дефектами (“*strong point defects*”). Однако это интересное теоретическое предсказание пока не имеет экспериментального подтверждения. По этой причине указанный вариант объяснения природы $D(\epsilon_F)$ в ТВОГ_{>750} мы здесь не рассматриваем. Завершая этот раздел, отметим, что, по данным метода РФЭС высокого разрешения [71], наноструктуризация углеродного остова ОГ при его термическом восстановлении в вакууме также сопровождается увеличением $D(\epsilon_F)$, которое завершается ее

аномально большим ступенчатым приращением около 600°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Строение и свойства углеродного каркаса ОГ при его термическом восстановлении в инертной среде изменяются под воздействием различных физико-химических факторов, максимум эффективности каждого из которых приходится на определенный температурный интервал восстановления. Данные о природе этих факторов и характере их влияния на углеродный остов ОГ позволяют путем выбора температурного режима восстановления ОГ получать его производные, содержащие определенные пространственно протяженные структуры наноразмерных π -сопряженных участков/фрагментов углеродного каркаса, в том числе двумерные перколяционные сетки электрически связанных нанографенов. Обнаружение в последних магнитными методами исследованной аномально высокой плотности состояний носителей тока вблизи уровня Ферми свидетельствует о присутствии в них специфических π -электронных состояний, которые могут быть стабилизированы на зигзагообразных участках линий разрыва углеродной сетки (на краях нанографенов). Все вышесказанное позволяет рассматривать производные ОГ с наноструктурированным углеродным каркасом в качестве объектов, перспективных для формирования в них перколяционных сеток нанографенов с преимущественно зигзагообразными краями и нетривиальными квантовыми свойствами.

В настоящее время с целью получения прямых экспериментальных данных о местоположении π -электронных состояний с нулевой энергией (нулевых мод) в наноструктурированных производных ОГ нами проводятся их исследования методом сканирующей туннельной микроскопии. В развитии находятся также работы по адаптации к наноструктурированным производным ОГ известных методов придания краям сотовидных углеродных структур произвольной формы преимущественно зигзагообразного вида путем их анизотропного травления в плазме водорода [72, 73] и в атмосфере Ag/O₂ [74]. Основные результаты этих работ будут представлены в наших следующих сообщениях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны к. х. н. А.В. Герасименко, к. х. н. Г.А. Звереву и к. х. н. В.Г. Курявomu (Институт химии ДВО РАН) за предоставленные спектры рентгеновской дифракции, КР-спектры и СЭМ-изображения изученных образцов соответственно; д. ф.-м. н. В.Н. Икорскому и к. ф.-м. н. А.С. Богомякову (Международный томографический центр СО РАН) за данные

по магнитной восприимчивости; сотрудникам лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН за консультации по синтетической части работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 265-2019-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al.* // *Science*. 2004. V. 306. P. 666. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
2. *Jiang D.-E., Gao X., Nagase S. et al.* // *Chemistry of Nanocarbons* / Eds. Akasaka T. et al. West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd. 2010. P. 433. <https://doi.org/10.1002/9780470660188.ch18>
3. *Chen L., Hernandez Y., Feng X., Müllen K.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 7640. <https://doi.org/10.1002/anie.201201084>
4. *Enoki T., Ando T.* *Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene*. Singapore: Pan Stanford Pub., 2013. 476 p. <https://doi.org/10.1201/b14396>
5. *Narita A., Wang X.-Y., Feng X. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 18. P. 6616. <https://doi.org/10.1039/C5CS00183H>
6. *Keerthi A., Radha B., Rizzo D. et al.* // *JACS*. 2017. V. 139. P. 16454. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b09031>
7. *Dai Y., Lin Y., Ding K. et al.* // *Mol. Phys.* 2018. V. 116. № 7–8. P. 987. <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1433881>
8. *Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G. et al.* // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. № 24. P. 17954. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17954>
9. *Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H. et al.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 1999. V. 59. P. 8271. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.8271>
10. *Pisani L., Chan J.A., Montanari B. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 064418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.064418>
11. *Shimomura Y., Takane Y., Wakabayashi K.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2011. V. 80. P. 054710. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.80.054710>
12. *Ritter K.A., Lyding J.W.* // *Nature Mater.* 2009. V. 8. P. 235. <https://doi.org/10.1038/nmat2378>
13. *Magda G., Jin X., Hagymasi I. et al.* // *Nature*. 2014. V. 514. № 7524. P. 608. <https://doi.org/10.1038/nature13831>
14. *Ziatdinov A.M.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2015. V. 64. № 1. P. 1. [*Зиатдинов А.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. Т. 64. № 1. С. 1.] <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0812-y>
15. *Meunier V., Filho A.G.S., Barros E.B. et al.* // *Rev. Mod. Phys.* 2016. V. 88. № 2. P. 025005. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.025005>
16. *Renwen Yu., Cox J.D., García de Abajo F.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 117. P. 123904. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.123904>
17. *Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 26957. <https://doi.org/10.1039/c7cp03423g>
18. *Choi S.-H.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 10. P. 103002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa5244>
19. *Liu J., Berger R., Müllen K., Feng X.* // *Adv. Polym. Sci.* 2017. V. 278. P. 1. https://doi.org/10.1007/12_2017_1
20. *Kinikar A., Sai T.P., Bhattacharyya S. et al.* // *Nature Nanotech.* 2017. V. 12. № 6. P. 564. <https://doi.org/10.1038/nnan2017.24>
21. *Enoki T., Kiguchi M.* // *Phys. Rev. Applied.* 2018. V. 9. P. 037001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.037001>
22. *Sasaki K., Jiang J., Saito R. et al.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. V. 76. № 3. P. 033702. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.77.054703>
23. *Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97. P. 216803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.216803>
24. *Yu R., Cox J.D., de Abajo F.J.G.* // *Phys. Rev. Lett.* 2016. V. 117. P. 123904. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.123904>
25. *Ziatdinov M., Lim H., Fujii S. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 5145. <https://doi.org/10.1039/C6CP08352H>
26. *Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. № 11. P. 115427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115427>
27. *Niimi Y., Matsui T., Kambara H. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 8. P. 085421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.085421>
28. *Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. P. 193406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.193406>
29. *Klusek Z., Kozłowski W., Waqar Z. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. P. 1221. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.08>
30. *Takai K., Kumagai H., Sato H., Enoki T.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 035435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035435>
31. *Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T.* // *ACS Nano* 2013. V. 7. P. 6868. <https://doi.org/10.1021/nn402047a>
32. *Zhang X., Yazyev O.V., Feng J. et al.* // *ACS Nano* 2013. V. 7. P. 198. <https://doi.org/10.1021/nn303730v>
33. *Talirz L., Sode H., Cai J. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 2060. <https://doi.org/10.1021/ja311099k>
34. *Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. et al.* // *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 228. <https://doi.org/10.1039/b917103g>

35. *Dimeev A.M., Eigler S.* Graphene oxide: fundamentals and applications. Chichester, West Sussex (U.K.): J. Wiley & Sons, Inc. 2017. 464 p.
36. *Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1624. [*Мухайлов А.А., Медведев А.Г., Гришанов Д.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1620.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617120142>
37. *Zakharov N.A., Ezhova Zh.A., Koval E.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 4. P. 404. [*Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 4. С. 398.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617040209>
38. *Hummers Jr. W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
39. *Hirata M., Gotou T., Horiuchi S. et al.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 2929. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.07.003>
40. *Ziatdinov A.M., Zelenskii Yu.V., Uminskii A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1985. V. 30. № 7. P. 1658. [*Зиатдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 7. С. 1658.]
41. *Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M.* // Synth. Met. 1993. V. 59. № 2. P. 253. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)91034-Y](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)91034-Y)
42. *Nikolenko Yu.M., Tsvetnikov A.K., Nazarenko T.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1996. V. 41. № 5. P. 721. [*Николенько Ю.М., Цветников А.К., Назаренко Т.Ю. и др.* // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 5. С. 747.]
43. *Cherkasov F.G., Ovchinnikov I.V., Turanov A.N. et al.* // Low Temperature Physics. Engl. Transl. 1997. V. 23. № 2. P. 174. [*Черкасов Ф.Г., Овчинников И.В., Туранов А.Н. и др.* // Физика низких температур. 1997. Т. 23. № 2. С. 236.]
44. *Susi T., Pichler T., Beilstein A.P.* // J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 177. <https://doi.org/10.3762/bjna№6.17>
45. *Doniach S., Šunjić M.* // J. Phys. C. 1970. V. 3. P. 285. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/3/2/010>
46. *Stobinsk L., Lesiak B., Malolepszy A. et al.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena. 2014. V. 195. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
47. *Blanton T.N., Majumdar D.* // Powder Diffraction. 2013. V. 28. № 2. P. 68. <https://doi.org/10.1017/S0885715613000109>
48. *Orlita M., Faugeras C., Plochocka P. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. P. 267601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.267601>
49. *Leiro J.A., Heinonen M.H., Laiho T. et al.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena. 2003. V. 128. P. 205. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(02\)00284-0](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00284-0)
50. *Scherrer P.* // Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918. V. 2. P. 98.
51. *Warren B.E.* // Phys. Rev. 1941. V. 59. № 9. P. 693.
52. *Bragg W.L.* // Proc. Camb. Philos. Soc. 1914. V. 17. P. 43.
53. *Liu R., Gong T., Zhang K. et al.* // 2017. V. 7. P. 9761. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09777-y>
54. *Pei S., Cheng H.-M.* // Carbon. 2012. V. 50. № 9. P. 3210. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>
55. *Bagri A., Mattevi C., Acik M. et al.* // Nat. Chem. 2011. V. 2. № 7. P. 581. <https://doi.org/10.1038/nchem.686>
56. *Shi H., Wang C., Sun Z. et al.* // Optics Express. 2014. V. 22. № 16. P. 19375. <https://doi.org/10.1364/OE.22.019375>
57. *Li L.-C., Grossman J.C.* // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 8335. <https://doi.org/10.1038/ncomms9335>
58. *Cancado L.G., Takai K., Enoki T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 163106. <https://doi.org/10.1063/1.2196057>
59. *Ferrari A.C.* // Solid State Commun. 2007. V. 143. № 1–2. P. 47. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>
60. *Cancado L.G., Jorio A., Martins Ferreira E.H. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. № 8. P. 3190. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>
61. *Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2017. V. 66. № 5. P. 837. [*Зиатдинов А.М., Саенко Н.С., Скрьльник П.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. Т. 66. № 5. С. 837.] <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1816-6>
62. *Jawhari T., Roid A., Casado J.* // Carbon. 1995. V. 33. P. 1561. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00117-v](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00117-v)
63. *Gilkes K.W.R., Praver S., Nugent K.W. et al.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 7283. <https://doi.org/10.1063/1.372981>
64. *Negishi R., Akabori M., Ito T. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 28936. <https://doi.org/10.1038/srep28936>
65. *Weil J., Bolton J.R.* Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. Second edition. New Jersey: Wiley-Interscience, 2007. 688 p.
66. *Nair R.R., Sepioni M., Tsai I.-L. et al.* // Nature Phys. 2012. V. 8. P. 199. <https://doi.org/10.1038/NPHYS2183>
67. *Tang T., Tang N., Zheng Y. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 8448. <https://doi.org/10.1038/srep08448>
68. *Kiguchi M., Takai K., Joseph Joly V.L. et al.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 045421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045421>
69. *Winter J.* Magnetic resonance in metals. Oxford: The Clarendon Press, 1971. 206 p.
70. *Huang B.-L., Chang M.-C., Mou C.-Y.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 155462. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.155462>
71. *Ganguly A., Papakonstantinou S.P., Hamilton J.J.* // Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 34. P. 17009. <https://doi.org/10.1021/jp203741y>
72. *Wang G., Wu S., Zhang T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 109. P. 05310. <https://doi.org/10.1063/1.4959963>
73. *Rehmann M.K., Kalyoncu Y.B., Kisiel M.N. et al.* // arXiv:1903.07002v1. 16 Mar 2019. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.015>
74. *Oberhuber F., Blien S., Schupp F. et al.* // Phys. Status Solidi A. 2017. V. 214. № 2. P. 160045. <https://doi.org/10.1002/pssa.201600459>