

УДК: 538.69:539.124

А.М. Зиятдинов

КРАЕВЫЕ π -ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ПРИЛОЖЕНИЯ(Институт химии Дальневосточного отделения РАН)
e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Представлен обзор современного состояния знаний о краевых π -электронных состояниях sp^2 -гибридизованных сотовидных углеродных сеток. Показано, что наличие таких состояний в наноразмерных углеродных структурах приводит к появлению у них принципиально новых физико-химических свойств. Обсуждаются некоторые подходы к решению задач, стоящих перед нанотехнологией этих перспективных материалов.

Ключевые слова: краевые π -электронные состояния, нанографен, нанографит, пленочные структуры, электронное строение, магнитная структура, химическая активность

Химические свойства sp^2 -гибридизованных углеродных материалов критически зависят от доли поверхностных и краевых атомов, а также от природы химических связей, в формировании которых они участвуют [1-4]. Особенно это справедливо для наноразмерных углеродных структур, в которых число атомов на их периферии может быть сопоставимо с общим числом атомов углерода. Однако во многих случаях влиянием периферийных атомов на физико-химические свойства наноразмерных углеродных систем либо пренебрегают, либо неправильно его истолковывают. Химическая и физическая интерпретации периферийных состояний также далеко не всегда согласуются друг с другом. В настоящем обзоре кратко изложены основные сведения о краевых π -электронных состояниях sp^2 -гибридизованных сотовидных углеродных сеток и подробно рассмотрена роль этих состояний в формировании физико-химических свойств нанографенов, нанографитов и их пленочных структур.

Краевые π -электронные состояния и их роль в формировании электронного строения и магнитной структуры нанографенов и нанографитов.

Нанографен представляет собой плоскую сотовидную углеродную структуру с двухмерной π -электронной системой, хотя бы один латеральный размер которой является нанометрическим. Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом. Наличие наноразмерной сопряженной π -электрон-

ной системы и открытых краев делают нанографен специфичным мезоскопическим объектом, отличающимся как от бесконечного графена, так и от не имеющих краев фуллеренов и цилиндрических углеродных нанотрубок с пренебрежимо малым влиянием на их свойства концевых атомов. Благодаря своему промежуточному положению между макроскопическим графитом и ароматическими молекулами, нанографены и нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений, в том числе обладающих нетривиальными электронными и магнитными свойствами.

Нанографены и нанографиты входят в состав многих углеродных материалов, а в некоторых из них они являются структурообразующими элементами (блоками) [4-13]. Активированные углеродные волокна (АУВ) в структурном отношении представляют собой трехмерную разупорядоченную систему нанографитов, отделенных друг от друга микропорами и аморфной фазой углерода [4-7]. Активированные мезоуглеродные микрогранулы содержат систему частично упорядоченных нанографитов [5,8,9]. Углеродные покрытия, полученные путем активации полимерных пленок, имеют хорошо ориентированную нанографитовую структуру [5,10]. После высокотемпературного хлорирования карбидов, например, SiC, TiC и B₄C, остается углеродный каркас, который представляет собой трехмерную разупорядоченную систему нанографенов и нанографи-

тов [5, 11-13]. В вышеупомянутых углеродных материалах нанографиты связаны друг с другом небольшим числом функциональных групп и углеродных связей sp^3 -типа [5,14]. Систему несвязанных друг с другом нанографитов можно получить, например, обработкой при высоких температурах в инертной газовой среде порошка нанодIAMAZOV [15]. Похожие на нанографит структуры, окруженные многочисленными фрагментами различной природы, присутствуют также в углях [16] и в некоторых видах сажи [17-19].

Типичные нанографиты имеют размеры 2-8 нм в плоскости и содержат до 10-15 турбостратно-упакованных нанографенов [4-15]. В обычных условиях химические вещества из атмосферы, такие как кислород и различные кислородсодержащие функциональные группы, насыщают свободные σ -орбитали краевых атомов углерода нанографитов. Поэтому они не вносят вклад в электронное строение нанографита вблизи уровня Ферми. Тем не менее, наличие ограниченной краями сопряженной наноразмерной π -электронной системы и значительный удельный вес поверхностных и краевых атомов придают нанографиту специфические свойства [4, 20-22].

Расчеты показывают [20-22], что электронное строение нанографеновой ленты (бесконечной вдоль одного направления и имеющей нанометрический размер вдоль другого направления) критически зависит от формы ее краев. В лентах с зигзагообразными краями реализуются краевые π -электронные состояния, порожденные особенностями топологии π -электронов в зигзагообразных рядах атомов. Энергетические зоны, сформированные π -электронами зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, и вследствие этого, в спектре плотности электронных состояний присутствует острый пик (рис. 1а). В расчетах электронного строения нанографеновой ленты с седлообразными краями подобные краевые состояния не возникают (рис. 1б). Плотность заряда в краевых π -электронных состояниях локализована преимущественно в зигзагообразных позициях (рис. 2). Вклад краевых состояний в электронное строение нанографеновой ленты вблизи уровня Ферми максимален при ее ширине в несколько нанометров [21]. В этом случае $\approx 2\%$ от общего числа π -электронов нанографена сконцентрированы вблизи уровня Ферми. Однако и у ленты с шириной ≈ 10 нм вблизи уровня Ферми еще присутствует непренебрежимый пик плотности краевых π -электронных состояний [21]. Примесь седлообразных участков в зигзагообразные края нанографеновой ленты уменьшает влияние краев на электронное строе-

ние ленты вблизи уровня Ферми. Тем не менее, в нанографеновых лентах, у которых $\approx 1/3$ краев имеет седлообразное строение, на уровне Ферми еще присутствует заметный пик плотности краевых π -электронных состояний [21].

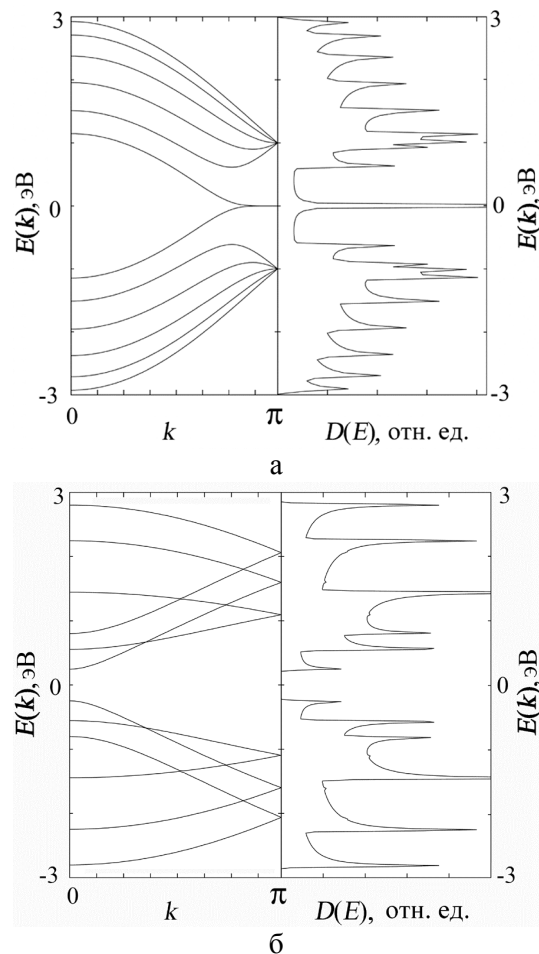


Рис. 1. Зонная структура энергетического спектра $E(k)$ и плотность состояний $D(E)$ нанографеновой ленты, состоящей из 6 зигзагообразных (а) и седлообразных (б) рядов [21]
Fig. 1. The energy band structure $E(k)$ and density of states $D(E)$ of nanographene ribbons consisting of six zigzag (a) and armchair (б) rows [21]

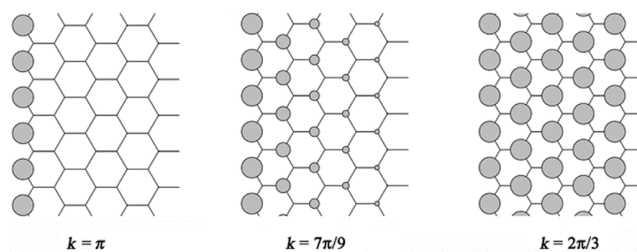


Рис. 2. Схематическое изображение плотности заряда вблизи зигзагообразного края графена для различных значений волнового вектора k . Радиус каждого круга пропорционален плотности заряда [20-22]
Fig. 2. The schematic representation of the charge density near the zigzag edge of graphene for different values of the wave vector k . The radius of each circle is proportional to the magnitude of charge density [20-22]

Детальные расчеты электронного строения полубесконечной нанографеновой ленты с зигзагообразными краями [4,20,22], выполненные с учетом электрон-электронных взаимодействий, указывают на большие значения магнитного момента на краевых атомах углерода и возможность формирования краевой цепочечной ферромагнитной структуры (рис. 3а). На зигзагообразных участках краев нанографена ограниченного размера могут реализоваться спин-поляризованные состояния (рис. 3б) [23]. Что же касается искажений зигзагообразных краев нанографена вследствие электрон-фононного взаимодействия, то они, согласно расчетам [24], возможны только при нереалистично больших его значениях.

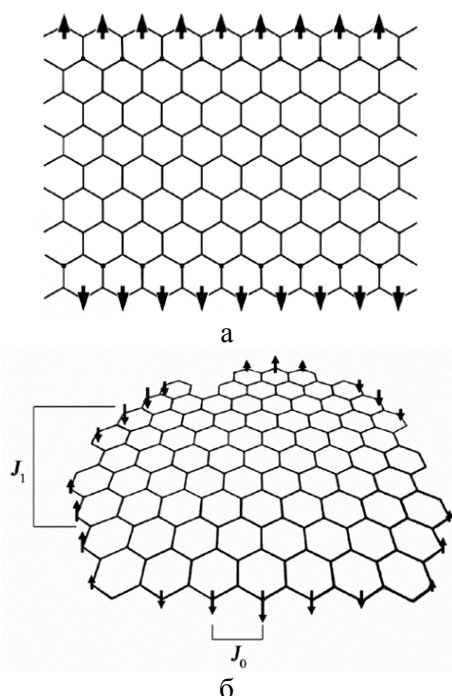


Рис. 3. Схематическое изображение краевой магнитной структуры в нанографене: а – полубесконечная нанографеновая лента с зигзагообразными краями [20]; б – наноразмерный кусок графена с зигзагообразной формой некоторых краев [23]; J_0 – и J_1 – соответственно обменное взаимодействие внутри и между зигзагообразными участками краев
Fig. 3. The schematic representation of the nanographene edge magnetic structure: а – semi-infinite nanographene ribbon with zigzag edges [20]; б – nano-sized piece of graphene with zigzag form of some edges [23]; J_0 – and J_1 – are intra- and inter-zigzag edge exchange interactions, respectively

В нанографенах с зигзагообразными краями, упакованных турбостратно, периферийные π -электронные состояния сохраняются [23]. Однако при упорядоченной упаковке нанографенов их электронное строение зависит как от числа, так и типа упаковки слоев [25-27]. Так, например, в нанографите, содержащем нечетное (четное) число одинаково упакованных нанографенов, краевые

π -электронные состояния присутствуют (отсутствуют) [27].

Несмотря на вышеизложенные успехи теоретических исследований π -электронных состояний краев сотовидных углеродных сеток, на сегодняшний день еще нет общепризнанной оценки соотношения энергий их седло- и зигзагообразных участков. Вследствие этого нет и возможности предсказать мотивы строения краев реальных углеродных сеток, тем более, когда они являются частью более сложных углеродных структур. Не разработаны пока и технологии выращивания углеродных сеток с нужной геометрией краев (в то же время, интенсивные изыскания в этом направлении ведутся и уже есть первые обнадеживающие результаты [28]). По этой причине эксперименты, нацеленные на выявление краевых π -электронных состояний и изучение их влияния на свойства той или иной углеродной структуры, выполняются сегодня, в основном, на объектах с присущей их происхождению геометрией краев.

Прямые экспериментальные доказательства наличия пика плотности π -электронных состояний вблизи зигзагообразных участков краев сотовидной углеродной сетки были получены методами сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [29-31]. Сами зигзагообразные участки краев углеродных структур в этих исследованиях были предварительно идентифицированы методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [29-31]. И. Ниими и др. [29] методами СТМ и СТС изучили края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами ≈ 150 нм. Такие кристаллиты образуются, например, при терморасширении пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. И. Кобайаши и др. [30] этими же методами изучили края нанографенов, выращенных на поверхности пластинки ВОПГ из наноалмазов посредством их высокотемпературной обработки в инертной атмосфере. З. Клусек и др. [31] использовали методы СТМ и СТС для изучения краев сотовидной углеродной сетки, выращенной на поверхности поликристаллического иридия. Во всех перечисленных работах вблизи зигзагообразных участков краев изученных углеродных структур был выявлен отчетливый пик локальной плотности π -электронных состояний, энергия которого ниже энергии Ферми на 25 ± 5 мэВ [29-31]. Вблизи седлообразных участков краев изученных углеродных структур подобный пик никем из исследователей не был зафиксирован [29-31].

Исследования методом СТМ многоатомных вакансий в графене, образовавшихся при его

бомбардировке Ag^+ , показали, что их края тоже имеют протяженные участки зигзагообразной формы, возле которых формируются краевые π -электронные состояния, сохраняющиеся и после протонирования краевых атомов (рис. 4) [32,33]. СТС исследования вблизи протонированных краев дефекта выявили два пика локальной плотности π -электронных состояний, несколько выше и ниже энергии Ферми, порожденные, как полагают авторы [32,33], спин-орбитальным расщеплением краевых π -электронных состояний. Эти данные согласуются с результатами исследований локальной плотности электронных состояний вблизи окисированных зигзагообразных краев сотовидной углеродной сетки микронного размера [34]. Однако в последнем случае расстояние от края вглубь образца, на котором «гаснет» избыточная плотность π -электронных состояний, на порядок больше соответствующего расстояния от протонированных краев многоатомного дефекта [32,34]. Найденное отличие наводит на мысль, что атомы кислорода в карбонильных функциональных группах на краях углеродной сетки являются дополнительными π -центрами.

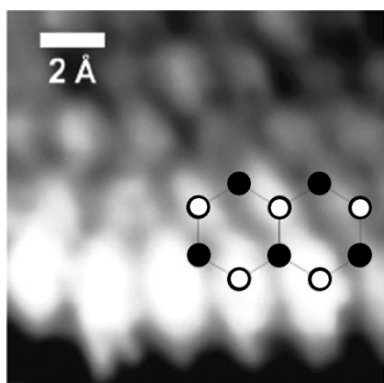


Рис. 4. СТМ-изображение зигзагообразного участка края многоатомной вакансии в графене [32]
 Fig. 4. STM-image of zigzag part of the edge of polyatomic vacancy in graphene [32]

Краевые π -электронные состояния существуют и в наногرافитах. Об этом, в частности, свидетельствуют данные исследований методами ЭПР и измерения статической магнитной восприимчивости АУВ [35,36], а также результаты анализа околопороговых тонких структур рентгеновских спектров поглощения различных нанографитовых структур [37-39].

Спектр ЭПР АУВ состоит из двух сигналов, имеющих одинаковые значения g -фактора, но существенно разные ширины [35,36]. Интегральная интенсивность широкого сигнала при понижении температуры не изменяется, а узкого – изменяется, приблизительно, по закону Кюри [36].

На этом основании широкий сигнал можно отнести к спиновому резонансу на электронах проводимости (СРЭП), а узкий сигнал – к резонансу на локализованных магнитных моментах. Как известно [40], интегральная интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов с хорошей точностью можно определить из данных измерения статической магнитной восприимчивости АУВ при низких температурах. Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов различной природы, нетрудно оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков образца. Такого рода вычисления показали [35,36], что она более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите и хорошо коррелирует с данными расчетов электронного строения нанографенов и нанографитов с зигзагообразными краями [4, 20-23]. Тем не менее, для нанографитов, имеющих присущую их происхождению геометрию краев, результат указанной оценки выглядит неожиданно большим. Это может быть связано с тем, что зигзагообразная форма краев наногرافита является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Такое предположение имеет и экспериментальное обоснование. Например, у графенов [41] и нанографенов [42-44], выращенных на некоторых металлических подложках, как оказалось, края имеют преимущественно зигзагообразную форму. Кроме того, при изучении методом электронной микроскопии с атомным разрешением краёв многоатомных вакансий в графене была зафиксирована реконструкция со временем седлообразных участков краев к зигзагообразному виду [45]. Заметим также, что в рамках модели электронного строения наногرافита с краевыми π -электронными состояниями некоторое уменьшение интегральной интенсивности сигнала СРЭП (плотности электронных состояний на уровне Ферми) нанографитов, происходящее при контакте вакуумированного АУВ с атмосферой [36], можно объяснить спиновым расщеплением краевых π -электронных состояний, инициированным электрон-электронными взаимодействиями, которые увеличиваются при смещении энергии Ферми частицы к значению, соответствующему пику плотности ее краевых состояний.

Существование пика плотности π -электронных состояний вблизи уровня Ферми нанографитов подтверждает и вид околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения их

порошков и агломератов [37-39]. Так, в спектре порошка нанографитовых лент, состоящих из 2-40 слоев с длиной 20-30 мкм и шириной 20-300 нм, на низкоэнергетическом крыле полосы, отвечающей переходам с C_{1s} уровня на делокализованные π^* -электронные состояния, присутствует пик, энергия которого незначительно отличается от энергии Ферми графита [37]. Схожие особенности имеют соответствующие спектры нанографитов в АУВ [38] и нанографенов, полученных путем отжига углеводородного материала, осажденного из газовой фазы на платиновую пластинку [39].

Свойства пленочных структур нанографита.

Рассмотренные выше исследования нанографенов и нанографитов были инициированы результатами расчетов их электронного строения. Наряду с ними, в последние годы получили развитие и экспериментальные работы, нацеленные на поиск свойств нанографенов и нанографитов, перспективных для их практического применения, которые при этом не вытекают непосредственно из расчетов их электронного строения. Наибольшие успехи в этом направлении исследований были достигнуты при изучении взаимодействия пленок нанографитов, полученных методом плазменно-химического осаждения из смеси метана и водорода на кремниевую подложку, с сильным электромагнитным полем лазерного излучения [46,47]. В частности, было обнаружено, что в таком поле пленки проявляют нелинейно-оптические свойства [46,47]. Эти их свойства, в принципе, могут быть использованы при разработке быстродействующих фотоприемников лазерного излучения и генераторов терагерцового диапазона. С использованием нанографитных мезопористых пленок в качестве холодных эмиссионных катодов были изготовлены опытные образцы рентгеновских и индикаторных трубок [48], характеристики которых соответствуют лучшим параметрам светодиодных источников света. Имеются также наработки по использованию фотовольтаического эффекта в нанографитовых пленках для создания на их основе анализаторов поляризации лазерного излучения и датчиков углового положения поляризатора [49]. Следует, однако, заметить, что в вышеупомянутых работах [46-49] графитовые чешуйки имели нанометрические размеры только в толщину, а не в плоскости углеродных слоев. Поэтому пока нельзя утверждать, что впечатляющие свойства их пленок обусловлены краевыми π -электронными состояниями. Сказанное указывает на важность развития работ, нацеленных на выращивание и изучение свойств графитовых пленок, состоящих из частиц с нанометрическими размерами в базовой плоскости. На сегодняшний день

наибольший успех в этом направлении достигнут в опытах по выращиванию графитовых пленок на кремниевой подложке с использованием в качестве исходного нанографит-содержащего сырья активированных углеродных материалов (рис. 5) [50-53].

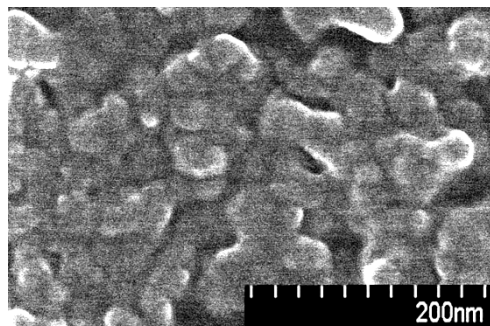


Рис. 5. Микроскопическое изображение пленки нанографитов, выращенной выпариванием лиозоля нанографитов на кремниевой подложке [52]

Fig. 5. Microscopic image of nanographite film grown by evaporation of nanographite liozol on a silicon substrate [52]

ВЫВОДЫ

Нанографены и нанографиты являются самостоятельными углеродными системами, имеющими характерные физико-химические свойства, отличающие их как от макроскопического графита, так и от ароматических молекул. Фундаментальный интерес к этим структурам обусловлен тем, что они являются наноразмерными сопряженными π -электронными системами с открытыми краями. С этим связаны отличия реакционных свойств нанографита от таковых для макроскопического графита, позволяющие синтезировать его специфические соединения с переносом заряда, а также краевые ковалентные соединения. Кроме того, в нанографитах, имеющих преимущественно зигзагообразные края, формируются периферийные π -электронные состояния, которые вносят существенный вклад в их электронное строение вблизи уровня Ферми и могут быть причиной краевого ферромагнетизма и сверхпроводимости. Благодаря указанным особенностям строения и физико-химических свойств, нанографиты стали объектами интенсивных исследований, направленных на выявление их новых качеств и особенностей проявления уже известных свойств в той или иной ситуации. В частности, большой интерес вызывают сегодня вопросы выращивания нанографитов с определенной геометрией краев, формирования и изучения свойств нанографитов с химически неэквивалентными состояниями краев, синтеза соединений внедрения и краевых соединений нанографита с литием, получения и изучения свойств краевых цепочечных структур, выра-

щивания и изучения свойств пленок нанографитов и т.д. Сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные показатели, нелинейно-оптические характеристики и нетривиальные магнитные свойства уже сегодня позволяют надеяться, что они найдут применение в таких областях как наноэлектроника, измерительная техника, хранение энергии, химическая технология и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместных грантов Президиумов РАН и ДВО РАН (проект № 12-I-П8-10), ОХНМ РАН и Президиума ДВО РАН (проект № 12-I-ОХНМ-03), а также Президиумов СО РАН и ДВО РАН (проект № 12-II-СО-04-011).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M.** // *Physica B*. 2000. V. 280. N 1. P. 388–389.
2. **Kusakabe K., Maruyama M.** // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 092406.
3. **Radovic L.R., Bockrath B.** // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 16. P. 5917–5927.
4. **Enoki T., Ando T.** *Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene*. Singapore. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd. 2013. 476 p.
5. **Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.** *Activated carbon*. Amsterdam: Elsevier. 2006. 536 p.
6. **Fujimoto H.** // *Carbon*. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592.
7. **Саенко Н.С., Зиятдинов А.М.** // *Изв. вузов. Хим. и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 46–49;
Saenko N.S., Ziatdinov A.M. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 46–49 (in Russian).
8. **Kaneko K., Ishii C., Ruike M., Ruike M., Kuwabara H.** // *Carbon*. 1992. V. 30. N 7. P. 1075–1088.
9. **Ishii C., Matsumura Y., Kaneko K.** // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. N 16. P. 5743–5745.
10. **Sato M., Isobe H., Yamamoto K., Iiyama T., Kaneko K.** // *Carbon*. 1995. V. 33. N 9. P. 1347–1349.
11. **Welz S., McNallan M.J., Gogotsi Y.** // *J. Mater. Process. Tech.* 2006. V. 179. N 1–3. P. 11–22.
12. **Кравчик А.Е., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В., Терещенко Г.Ф., Устинов Е.А.** // *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81. Вып. 10. С. 1605–1612;
Kravchik A.E., Kukushkina Yu.A., Sokolov V.V., Tereshchenko G.F., Ustinov E.A. // *Rus. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. N 10. P. 1733–1739.
13. **Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д., Кютт Р.Н.** // *ФТТ*. 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 1651–1662;
Aleshina L.A., Loginov D.V., Fofanov A.D., Kyutt R.N. // *Phys. Solid State*. 2011. V. 53. N 8. P. 1739–1750.
14. **Nakayama A., Suzuki K., Enoki T., Kei-Ichi Koga, Endo M., Shindo N.** // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996. V. 69. N 2. P. 333–339.
15. **Osipov V.Yu., Enoki T., Takai K., Takahara K., Endo M., Hayashi T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Vul' A.Ya.** // *Carbon*. 2006. V. 44. N 7. P. 1225–1234.
16. **Qiu J., Li Y., Wang Y., Liang C., Wang T., Wang D.** // *Carbon*. 2003. V. 41. N 4. P. 767–772.
17. **Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M.** // *Appl. Spectrosc.* 1985. V. 39. N 1. P. 143–153.
18. **Fernandez-Alos V., Watson J.K., Vander Wal R.L., Matthews J.P.** // *Combustion and Flame*. 2011. V. 158. N 9. P. 1807–1813.
19. **Kubicki J.D.** // *Geochem. Trans.* 2000. V. 7. N 1. P. 41–46.
20. **Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K.** // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. V. 65. N 7. P. 1920–1923.
21. **Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 24. P. 17954–17961.
22. **Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M.** // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 12. P. 8271–8282.
23. **Enoki T.** // *Phys. Scr.* 2012. V. T146. N 014008. 14 p.
24. **Fujita M., Igami M., Nakada K.** // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1997. V. 66. N 7. P. 1864–1867.
25. **Chung C.P., Lu C.L., Shyu F.L., Chen R.B., Huang Y.C., Lin M.F.** // *Carbon*. 2005. V. 43. N 7. P. 1424–1431.
26. **Harigaya K., Enoki T.** // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 351. N 2. P. 129–134.
27. **Shyu F.L., Lin M.F.** // *Physica E*. 2003. V. 16. N 2. P. 214–222.
28. **Arnold V.S., Gopalan P., Safron N.S., Kim M.** *US Pat. N 20130108839*. *Chem. Abstrs.* 2013. V. 158. N 623038.
29. **Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H.** // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 241. N 1. P. 43–48.
30. **Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K., Kaburagi Y.** // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. N 193406. 4 p.
31. **Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontogode A.Ya., Titkov A.N.** // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 5. P. 1221–1227.
32. **Ziatdinov M., Fujii S., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T.** // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. N 115427. 7 p.
33. **Fujii S., Ziatdinov M., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T.** // *Faraday Discuss.* 2014. V. 173. N 12. P. 173–199.
34. **Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T.** // *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 8. P. 6868–6874.
35. **Зиятдинов А.М.** // *Рос. хим. ж. (Ж Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 5–11;
Ziatdinov A.M. // *Russ. Khim. Zurn.* 2004. V. 47. N 5. P. 5–11 (in Russian).
36. **Ziatdinov A.M.** *Nanostructures: Physics and Technology*. Ed. Alferov Zh. and Esaki L. St. Petersburg: Academic University. 2010. P. 168–169.
37. **Joly V.L.J., Kiguchi M., Si-Jia Hao, Takai K., Enoki T., Sumii R., Amemiya K., Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A., Endo M., Campos-Delgado J., Lopez-Urias F., Botello-Mendez A., Terrones H., Terrones M., Dresselhaus M.S.** // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. N 245428. 6 p.
38. **Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J., Enoki T., Sumii R., Amemiya K.** // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. N 045421. 6 p.
39. **Entani S., Ikeda S., Kiguchi M., Saiki K., Yoshikawa G., Nakai I., Kondoh H., Ohta T.** // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. N 153126. 3 p.
40. **Weil J., Bolton J.R.** *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
41. **Tian J., Cao H., Wu W., Yu Q., Chen Y.P.** // *Nano Lett.* 2011. V. 11. N 9. P. 3663–3668.
42. **Yamamoto M., Obata S., Saiki K.** // *Surf. Interface Anal.* 2010. V. 42. N 10–11. P. 1637–1641.
43. **Sabramanian D., Libisch F., Li Y., Pauly C., Geringer V., Reiter R., Mashoff T., Liebmann M., Burgdorfer J., Busse C., Michely T., Mazzarello R., Pratzner M., Morgenstern M.** // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. N 046801. 5 p.

44. Hamalainen S.K., Sun Z., Boneschanscher M.P., Uppstu A., Ijas M., Harju A., Vanmaekelbergh D., Liljeroth P. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. N 236803. 5 p.
45. Girit C.O., Meyer J.C., Erni R., Rossell M.D., Kisielowski C., Yang L., Park C.-H., Crommie M.F., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. // Science. 2009. V. 323. N 5922. P. 1705–1708.
46. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Волков А.П., Свирко Ю.П. // ПТЭ. 2005. Т. 48. Вып. 3. С. 84–89; Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N., Volkov A.P., Svirko Yu.P. // Instrum. Exp. Tech. 2005. V. 48. N 3. P. 349–354.
47. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 9. С. 88–94; Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N., Svirko Yu.P. // Tech. Phys. Lett. 2004. V. 30. N 9. P. 750–753.
48. Obraztsov A.N., Volkov A.P., Zakhidov A.A., Lyashenko D.A., Petrushenko Yu.V., Satanovskaya O.P. // Appl. Surf. Science. 2003. V. 215. N 1–4. P. 214–221.
49. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Стяпшин В.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 11. С. 29–38; Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N., Styapshin V.M. // Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. N 6. P. 467–471.
50. Zhamu A., Jang B.Z. US Pat. N 8226801. Chem. Abstrs. 2011. V. 154. N 172031.
51. Mitani S., Sathish M., Rangappa D., Unemoto A., Tomai T., Honma I. // Electrochim. Acta. 2012. V. 68. N 1. P. 146–152.
52. Зиятдинов А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 3–8; Ziatdinov A.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol. 2013. V. 56. N 7. P. 3–8 (in Russian).
53. Зиятдинов А.М. В кн. «Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН». Под ред. Ю.М. Кульчина. Владивосток: Дальнаука. 2013. С. 54–66; Ziatdinov A.M. In: The promising directions of development of nanotechnologies in the far East branch of Russian Academy of Sciences. Ed. Yu.M. Kul'chin. Vladivostok: Dal'nauka. 2013. P. 54–66 (in Russian).

Общероссийская общественная организация специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»