

На правах рукописи

Рабчинский Максим Константинович

**СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПРОИЗВОДНЫХ ГРАФЕНА**

(специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния)

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени

Кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (Санкт-Петербург)

Научный руководитель:

Дидейкин Артур Ториевич

Кандидат физико-математических наук

Старший научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Официальные оппоненты:

Вдовин Евгений Евгеньевич

Кандидат физико-математических наук

Ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук

Романов Алексей Евгеньевич

Доктор физико-математических наук

Профессор института перспективных систем передачи данных, руководитель транснациональной научно-образовательной лаборатории перспективных методов исследования материалов UniFEL, руководитель научно-исследовательского центра перспективных функциональных материалов и лазерных коммуникационных систем Университета ИТМО

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский Государственный Университет
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

Защита состоится _____ на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01 при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе и на сайте института <http://www.ioffe.ru>

Автореферат разослан _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ФТИ 34.01.01

Калашникова А. М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования Комбинация уникальных физических свойств и возможность их изменения в широких пределах обуславливает неослабевающий интерес к исследованию производных графена – углеродного наноматериала, представляющего собой единичный графеновый слой, края и поверхность которого покрыты различными функциональными группами. Производные графена, такие как оксид графена (ОГ), графен, допированный азотом (N-допированный графен), флюорографен и другие функционализированные графены (ФГ) рассматриваются в качестве одних из наиболее перспективных нанокремниевых материалов для различных практических применений, начиная от оптоэлектронных приборов и электрохимических систем накопления энергии, заканчивая газоаналитическими системами и биосенсорами. Однако, на сегодняшний день применение производных графена, в том числе переход к коммерческому производству устройств на основе данных материалов, остается нерешенной задачей. Это связано с двумя ключевыми проблемами. Первой является отсутствие методик и технологий воспроизводимого синтеза новых графеновых материалов с заданной структурой и химическим составом. Вторая проблема заключается в отсутствии фундаментального понимания влияния отдельных органических групп, структурных дефектов и их комбинаций на электронную структуру, электрофизические и оптические свойства графена. Существующих знаний недостаточно для построения однозначных моделей, которые могли бы описать и предсказать физические свойства различных производных графена, не вступая в противоречия друг с другом и имеющимися экспериментальными данными. Представленная диссертация посвящена разработке новых практических подходов к решению указанных проблем и направлена на развитие понимания фундаментальных механизмов, определяющих взаимосвязь между химическим составом, морфологией, электронной структурой, электрофизическими и оптическими свойствами производных графена. Рекордное число научных статей, публикуемых ежегодно по результатам исследования производных графена, рост количества коммерческих и правительственных проектов, направленных на решение задач по получению производных графенов, включение работ по данным материалам в дорожную карту реализации производства и потребления материалов на основе углерода свидетельствует об актуальности данной научной проблемы.

Целью диссертационной работы является разработка фундаментальных основ и практических подходов создания новых производных графена, определение взаимосвязи их электронной структуры, электрофизических и оптических свойств с морфологией материала и его химическим составом.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить **следующие задачи:**

1. Изучить процесс встраивания азота в структуру ОГ в ходе его синтеза методом Хаммерса и изменения конфигурации встроенного азота при последующей термической обработке пленок ОГ. Проанализировать влияние встроенного азота на электрофизические свойства пленок ОГ после их термической обработки.
2. Разработать методику синтеза новых производных графена – карбоксилированного и карбонилированного графенов, изучить их структурные свойства.
3. Изучить электрофизические свойства и электронную структуру карбоксилированного и карбонилированного графена, изучить их зависимость от морфологии полученного материала и состава модифицирующих органических групп.
4. Установить влияние органических групп, а также степени ароматичности и длины сопряжённой цепи доменов sp^2 -гибридизованного углерода в структуре ОГ и других производных графена на механизм оптического поглощения в данных материалах.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые:

1. Продемонстрировано встраивание в структуру ОГ до 4.8 ат.% азота в форме замещающего азота в процессе синтеза материала методом Хаммерса с использованием нитрата натрия. Установлено, что термическое восстановление ОГ, допированного азотом, приводит к конверсии замещающего азота в пиррольную и пиридиновую формы. Изучен механизм проводимости в образцах термически восстановленного ОГ до и после допирования азотом.
2. Разработана методика получения карбоксилированного графена с содержанием карбоксильных групп до 10 ат.% на основе фотохимической модификации пленок ОГ в инертной атмосфере. Продемонстрировано, что модификация ОГ приводит к перфорации графеновой решетки с образованием нерегулярного массива отверстий размерами 50-100 нм. Установлено, что протекание процесса структурной и химической модификации определяется составом кислородсодержащих групп в исходном ОГ.
3. Разработана методика получения карбонилированного графена с содержанием карбонильных групп до 9 ат.% на основе обработки водной суспензии ОГ растворами силикатов щелочных металлов. Показано, что внедрение карбонильных групп сопровождается образованием массива плотно расположенных наноразмерных отверстий размерами 3-5 нм, что приводит к искажению планарной структуры графенового слоя и его разделению на локализованные домены π -сопряженной системы.
4. Изучено влияние параметров перфорации графенового слоя, а также присутствия краевых кислородсодержащих групп на его электрофизические свойства. Продемонстрировано, что наличие крупных наноразмерных отверстий размерами более 50

нм не приводит к существенному увеличению удельного сопротивления графенового слоя, которое в то же время наблюдается при переходе к массиву плотно расположенных отверстий размерами менее 10 нм.

5. Установлено, что взаимодействие кислородсодержащих групп в функционализированных графенах с адсорбированной водой и ионами щелочных металлов приводит к компенсации электрон-акцепторного эффекта групп и снижению работы выхода материала.

6. Обнаружено, что присутствие карбоксильных и карбонильных групп в графене приводит к изменению структуры валентной зоны материала, а именно появлению новых электронных состояний, которые определяются природой молекулярных орбиталей (МО) модифицирующих органических групп. Установлено, что симметрия МО модифицирующих карбоксильных и карбонильных групп соответствует симметрии МО молекул муравьиной кислоты и альдегида, соответственно.

7. Установлено, что оптическое поглощение ОГ и других производных графена в ближнем ультрафиолетовом диапазоне определяется параметрами сопряжения π связей графеновой решетки и не зависит от концентрации хромофорных кислородсодержащих функциональных групп (C=O, COOH), присутствующих в материале, а также квазимолекулярных комплексов на их основе.

Практическая значимость работы заключается в том, что в ней впервые были разработаны методики получения карбоксилированной и карбонилированной форм графена и исследованы их электронные свойства. Данные материалы перспективны в качестве трансдюсеров для хеморезистивных биосенсоров, газоаналитических мультисенсорных первичных преобразователей и изготовления пористых электродов для суперконденсаторов. Изученный эффект внедрения азота в структуру ОГ в процессе синтеза методом Хаммерса открывает новые возможности получения графеновых материалов, допированных азотом, для использования в электронных и оптоэлектронных устройствах, а также в качестве углеродных катализаторов реакций восстановления кислорода. Результаты исследований механизма оптического поглощения в материалах на основе ОГ в видимой и УФ области спектра могут быть использованы для формирования новых подходов к анализу электронных свойств, в частности, проводимости и величины запрещенной зоны с использованием методов ультрафиолетовой спектроскопии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Синтез оксида графена методом Хаммерса позволяет встроить в графеновую решетку до 4.9 ат.% азота замещения с его последующей трансформацией в пиррольный и

пиридиновый азот при термической обработке. Допирование азотом приводит к двукратному росту проводимости материала при сохранении прыжкового механизма переноса носителей заряда, подчиняющегося закону Мотта.

2. Синтез карбоксилированной и карбонилированной форм графена, содержащих до 10 ат.% карбоксильных и карбонильных групп, сопровождается перфорацией графеновой решетки с образованием массива наноразмерных отверстий нерегулярной формы.

3. Формирование массива плотно расположенных отверстий размерами до 5 нм в графеновом слое приводит к нарушению его планарности и разделению на локализованные домены π -сопряженной системы, обуславливая низкую электропроводность материала. Увеличение размера отверстий до сотен нанометров приводит к значительному снижению их влияния на морфологию и электрофизические свойства производных графена.

4. Присутствие карбоксильных и карбонильных групп на краях графеновой решетки приводит к появлению в валентной зоне графена системы новых электронных состояний, соответствующих молекулярным орбиталям модифицирующих кислородсодержащих групп.

5. Оптическое поглощение производных графена в ближнем ультрафиолетовом диапазоне определяется степенью сопряжения π -связей в доменах sp^2 -гибридизованного углерода, окруженных участками функционализированной графеновой плоскости, и не зависит от присутствия хромофорных карбоксильных и карбонильных групп, а также квазимолекулярных комплексов на их основе.

Апробация работы и публикации Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: Hasselt Diamond Workshop 2015 (SBDD XX) (Hasselt, 2015); 12th International Conference Advanced Carbon Nanostructures (ACNS 2015) (St. Petersburg, 2015); Международная молодежная конференция Физика.СПб 2015 (Санкт-Петербург, 2015); 17th International Conference on Laser Optics (ICLO 2016) (St. Petersburg, 2016); 13th International Conference Advanced Carbon Nanostructures (ACNS 2017) (St. Petersburg, 2017); Вторая российская конференция «Графен: Молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2017); 18th International Conference on Laser Optics (ICLO 2018) (St. Petersburg, 2018); 8th Forum on New Materials (CIMTEC 2018) (Perugia, 2018); Международное рабочее совещание «Низкоразмерные материалы: теория, моделирование и эксперимент» (Дубна, 2018); International Multidisciplinary Conference «Frontiers of 21st Century Physics and Ioffe Institute» (St. Petersburg, 2018); 14th International Conference

Advanced Carbon Nanostructures (ACNS 2019) (St. Petersburg, 2019); Третья российская конференция «Графен: Молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2019); The 11th annual Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR 2019) (Matsue, 2019); VIII Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции" (Москва, 2020); 7ая международная школа-конференция "Saint-Petersburg OPEN 2020" по Оптоэлектронике, Фотонике, Нано- и Нанобиотехнологиям (Санкт-Петербург, 2020); The XXIV Annual Conference Saratov Fall Meeting 2020 (Saratov, 2020); Graphene 2020 Conference & Expo (Grenoble, France).

Публикации Материалы диссертации опубликованы в 9 [1-9] научных статьях в рецензируемых журналах и 34 тезисах докладов.

Личный вклад автора. Все представленные результаты получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит в постановке задач и участии в экспериментах, разработке методов синтеза карбоксилированной и карбонилированной производных графена, в обработке данных, анализе, систематизации и публикации полученных результатов. Из 9 научных статей по теме диссертации 6 были подготовлены лично автором.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 154 страницы, 48 рисунков, 8 таблиц. Список цитированной литературы содержит число ссылок – 198.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыты новизна, научная и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации, который раскрывает современное состояние проблемы. В ней дан анализ работ, посвященных синтезу и исследованиям производных графена, в частности ОГ, а именно их синтезу и влиянию состава функциональных групп и структурных дефектов на электронную структуру, электрофизические и оптические свойства графена.

В первой части рассмотрены предпосылки к получению и исследованию производных графена. Во второй части кратко описаны известные методы синтеза ОГ, структурные особенности, химический состав и основные физические свойства данного

материала. В третьей части рассмотрена концепция получения производных графена на основе модификации ОГ, влияния состава модифицирующих групп на морфологию и физические свойства данных наноматериалов. В четвертой части представлены основные результаты по синтезу и исследованию N-допированного графена. В пятой части подробно рассмотрен вопрос оптического поглощения в ОГ и изменения спектров поглощения при изменении состава органических групп, в частности при получении восстановленного ОГ (вОГ). Изложены основные модели, описывающие процесс оптического поглощения в ОГ и его производных. Проанализированы основные особенности в электронной структуре производных графена в зависимости от состава функциональных групп, а также влияние модифицирующих органических групп на плотность электронных состояний (ПЭС) в валентной зоне (ВЗ) и положение уровня Ферми в данных наноуглеродных материалах.

На основании анализа литературы сформулированы основные направления исследований, которым посвящены следующие главы диссертации.

Вторая глава посвящена описанию методики и техники экспериментов. В первой части подробно описаны методы синтеза ОГ, допирования ОГ азотом в процессе синтеза методом Хаммерса с использованием нитрата натрия и оригинальной модификации данного метода без использования нитратных соединений. Рассмотрен разработанный автором метод синтеза карбоксилированного (К-си) графена на основе фотохимической модификации пленок ОГ низкоинтенсивным УФ излучением в инертной среде. Описан разработанный автором метод синтеза карбонилированного (К-ни) графена на основе жидкофазного селективного восстановления суспензий ОГ в ходе их нагрева в присутствии силиката натрия.

Во второй части дано краткое описание спектроскопических методов, использовавшихся для анализа химического состава исследуемых производных графена: инфракрасная спектроскопия (ИКС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская спектроскопия поглощения (РСП). Рассмотрены основные особенности подготовки и проведения измерений образцов ОГ и производных графена данными методами, в частности, методами РФЭС и РСП с использованием синхротронного излучения (СИ), выполненными на оборудовании Российско-Германской лаборатории на источнике СИ BESSY II. Представлено подробное описание качественного и количественного анализа измеренных спектров и трактовки спектральных особенностей, относящихся к различным состояниям атомов углерода графена и органических групп.

В третьей части главы рассмотрены методы, использовавшиеся для анализа нано- и микроструктуры исследуемых производных графена, начиная с ОГ и заканчивая К-си и К-ни графеном. Для анализа размеров пластинок ОГ и производных графена использовался

метод лазерной дифракции (ЛД). Для определения структурных особенностей в работе использовались сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

В четвертой части описаны методы, использовавшиеся для исследования электронных и оптических свойств, а также электронной структуры образцов. Рассмотрены основные методологические особенности измерения спектров оптического поглощения в производных графена, а также измерения работы выхода и структуры валентной зоны с помощью РФЭС. Представлено детальное описание двухзондовых измерений сопротивлений, включающих в себя измерения как при комнатной температуре, так и в диапазоне температур от 10 до 300 К.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов допирования ОГ азотом в процессе синтеза, преобразования азотных примесей (N-примесей) при термической обработке, ведущей к восстановлению ОГ, и влияния N-примесей на электронные свойства полученного вОГ.

Первая часть посвящена изучению процесса внедрения N-примесей в структуру ОГ при его синтезе методом Хаммерса. Исследовались два типа оксида графена - ОГ, синтезированный с добавлением нитрата натрия (N-ОГ), и ОГ, полученный в отсутствие нитратных соединений (p-ОГ). Результаты СЭМ, ЛД и ПЭМ продемонстрировали, что оба материала обладают бездефектной структурой при среднем размере пластинок 4-10 мкм. Анализ C 1s РФЭ-спектров (Рисунок 2а) показал, что как p-ОГ, так и N-ОГ обладают близкой степенью окисления: рассчитанные значения C/O составляют 1.85 и 2.12, соответственно. В то же время, синтез ОГ с использованием нитрата натрия дополнительно приводит к встраиванию ~4.9 ат.% N-примесей. Это демонстрирует появление N 1s пика в обзорном спектре N-ОГ (Рисунок 2б), отсутствующего как в графите, так и p-ОГ. Детальный анализ N 1s РФЭ-спектра N-ОГ после его разложения продемонстрировал, что встроенный азот представлен преимущественно в форме замещающего азота (N3, 74%) и частично – в форме пиролльных (N2, 24.52%) и пиридиновых состояний (N1, 1.37%).

Схематическое изображение различных форм азота, встроенного в графеновую решетку в различных формах, представлено на Рисунке 3а.

Был предложен механизм допирования ОГ азотом в ходе его синтеза. В основе механизма лежит присоединение

нитрогрупп (-NO₂) к краям графена в области дефектов (вакансий, отверстий) с их последующей конвертацией в замещающий азот, а также пиррольные и пиридиновые формы азота. Присоединение нитрогрупп (N4) к ОГ было подтверждено результатами анализа химического состава ОГ, выделенного из реакционной смеси в процессе синтеза, методами ИКС и РФЭС (Рисунок 3б и Рисунок 3в). Нитрогруппы в аци-форме (-NOOH₂) имеют высокую реакционную способность, легко взаимодействуя с атомами углерода на краях графеновой решетки (не терминированных или связанных с водородом, C-H/C-H₂), что приводит к встраиванию азота в графеновую решетку ОГ.

Во второй части главы описаны результаты исследования конвертации N-примесей в ходе термического восстановления ОГ. На Рисунке 4а и Рисунке 4б представлены N 1s РФЭС-спектры и РП спектры вблизи края поглощения азота образца N-ОГ после

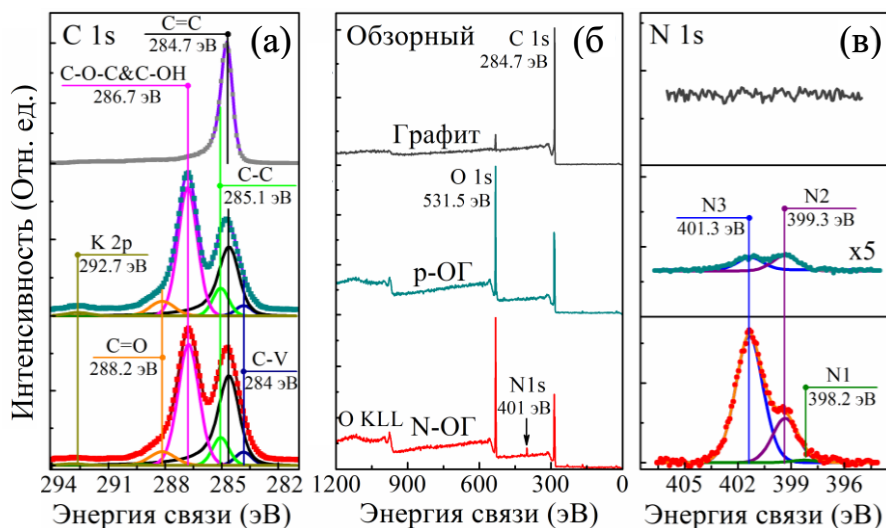


Рисунок 2. (а) C 1s, (б) обзорный и (в) N 1s РФЭС спектры образцов исходного графита, р-ОГ и N-ОГ. РФЭС спектры C 1s и N 1s представлены после процедуры разложения

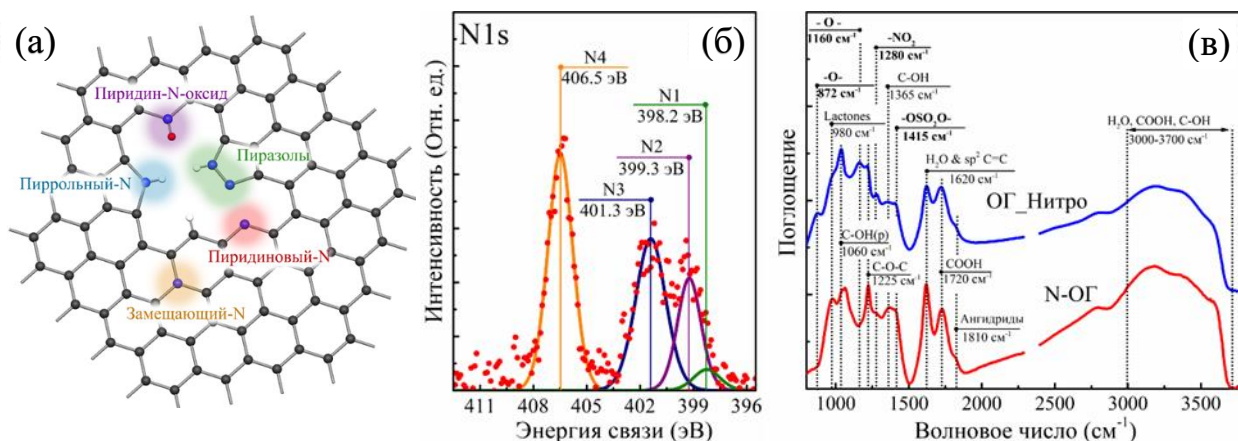


Рисунок 3. (а) Схематическое изображение азота в различных состояниях в структуре графена. (б) N 1s РФЭС-спектр и(в) ИК спектры ОГ на промежуточной стадии синтеза.

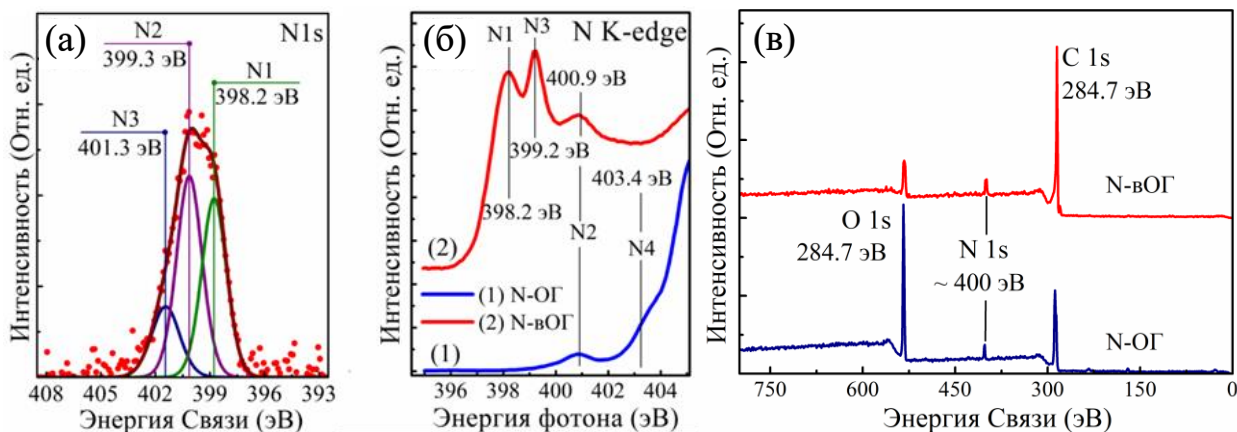


Рисунок 4. (а) N 1s РФЭ-спектры образца N-ВОГ. (б) РП спектры N-ОГ и N-ВОГ вблизи края поглощения азота. (в) Обзорные спектры образцов N-ОГ и N-ВОГ.

восстановления (N-ВОГ). Термическая обработка привела к конвертации N-примесей – доля замещающего азота снизилась до 7.19% и доминирующую роль начали играть пиридиновые (38.36%) и пиррольные (44.45%) состояния азота. Такая конвертация ранее не наблюдалась и объясняется образованием дефектов в ходе термической обработки N-ОГ при выбранных температурах ($T = 350$ °C), на что указывают полученные изображения ПЭМ. Появление дефектов вблизи замещающего азота приводит к перемещению атомов азота на края графенового слоя и образованию пиррольных и пиридиновых форм азота. В то же время, абсолютная концентрация встроенного азота в ходе термической обработки не изменилась, оставаясь равной ~ 4.8 , что подтверждается сравнительным анализом обзорных РФЭ-спектров до и после отжига (Рисунок 4в)

В третьей части главы приведены результаты анализа влияния N-примесей в электрофизические свойства полученного N-ВОГ на основе сравнительного анализа температурной зависимости сопротивления данного материала с характеристиками ВОГ, не содержащего азот (p-ВОГ). Проведенные измерения показали, что N-ВОГ обладает в ~ 1.8 раза более высокой удельной проводимостью по сравнению с соответствующим значением в p-ВОГ, составляющими 230 См/м и 127 См/м, соответственно. Поскольку степень восстановления, определенная на основе анализа C1s РФЭ-спектров, а также средний размер и структурное совершенство пластинок N-ВОГ и p-ВОГ практически идентичны, разница в электропроводности обусловлена непосредственно эффектом N-допирования. Анализ температурной зависимости сопротивления в диапазоне от 10 до 300 К позволил установить, что в обоих материалах наблюдается прыжковая проводимость (Рисунок 5а), описываемая выражением (1)

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p \quad (1)$$

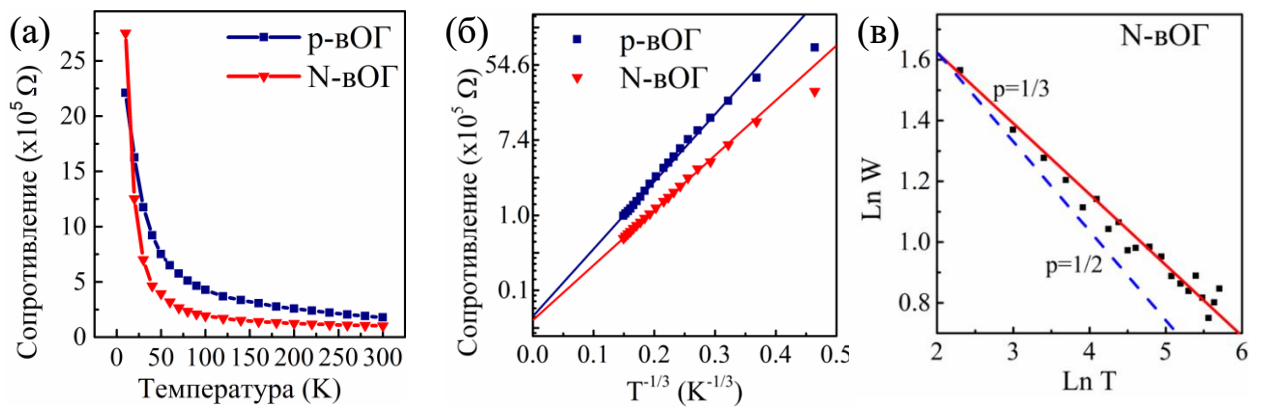


Рисунок 5. (а) Температурная зависимость сопротивления образцов N-VOГ и p-VOГ в диапазоне температур от 10 до 300 К (б) Температурная зависимость логарифма сопротивления образцов N-VOГ и p-VOГ от $T^{-1/3}$ (в) Графики зависимости натуральных логарифмов энергии активации от температуры для образца N-VOГ. Сплошная красная линия представляет собой график функции $\ln W$ от $\ln T$ для случая $p=1/3$, а пунктирная синяя линия соответствует случаю $p=1/2$

Дальнейший анализ построенной зависимости логарифма сопротивления $\ln R$ от температуры $T^{-1/3}$ и $T^{-1/2}$ продемонстрировал, что в исследуемом диапазоне температур прыжковая проводимость как в N-VOГ, так и p-VOГ подчиняется закону Мотта, а не Эфроса-Шкловского (Рисунок 5б). Это подтверждается и результатами анализа изменения логарифма безразмерной энергии активации $\ln W$ от логарифма температуры $\ln R$ (Рисунок 5в). На основе экстраполяции экспериментальных данных в зависимости $\ln R$ от $T^{-1/3}$ было получено значение коэффициента R_0 и рассчитано значение характеристической температуры T_0 для обоих образцов, составившее 5936 К и 2790 К для пленок p-VOГ и N-VOГ соответственно. Основываясь на соотношении (2):

$$T_0 \equiv \frac{3}{k_B N(E_F) \xi^2} \quad (2)$$

где $N(E_F)$ плотность состояний вблизи уровня Ферми (E_F) и ξ – длина локализации электронов в материале была рассчитана длина локализации носителей заряда в материале. Для определения плотности состояний вблизи уровня Ферми был проведен сравнительный анализ плотности электронных состояний (ПЭС) в экспериментальных РФЭ-спектрах валентной зоны N-VOГ и p-VOГ в диапазоне энергий 0-0.07 эВ, что соответствует рассчитанной энергии единичного прыжка носителя заряда согласно уравнению (3):

$$\Delta E = kT \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/3} \quad (3)$$

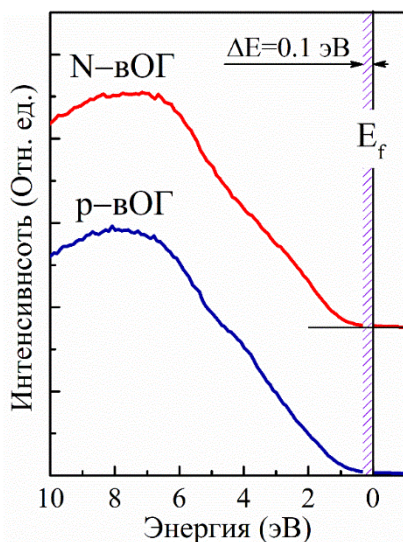


Рисунок 6. Экспериментально измеренные РФЭ спектры валентной зоны образцов и N-воГ и р-воГ

где k – постоянная Больцмана (Рисунок 6). Было установлено, что значение $N(E_F)$ для обоих материалов практически одинаковое – отношение интегральной ПЭС вблизи уровня Ферми для N-воГ и р-воГ равно 1.013. Учитывая данный факт и используя выражение 2 было получено, что допирование азотом приводит к росту значения длины локализации заряда ξ в 1.46 раз, увеличивая значение данного параметра с 2.63 нм в р-воГ до 3.84 нм в N-воГ. Полученные результаты демонстрируют, что экспериментально наблюдаемое увеличение проводимости связано с увеличением длины локализации носителей зарядов вследствие участия неподеленной электронной пары атома азота в замещающей форме или форме и пирролов, участвующей в формировании π -сопряженной системы графена.

В четвертой главе описаны разработанные автором методы получения производных оксида графена, карбоксилированной и карбонилированной, приведены результаты исследований их химического состава и структурных особенностей.

В первой части приведены результаты анализа состав функциональных групп в К-си графене и К-ни графене. К-си графен был синтезирован на основе разработанной автором методики фотомодификации пленок ОГ низкоинтенсивным УФ излучением в потоке аргона. Использование разработанной методики позволяет добиваться конвертации гидроксильных групп на поверхности ОГ в карбоксильные группы (COOH) совместно с восстановлением ОГ до воГ получая в итоге К-си графен. К-ни графен синтезировался с использованием разработанной автором методики химического восстановления ОГ раствором силикатов щелочных металлов. Восстановление ОГ согласно разработанной методике приводит к элиминированию кислородсодержащих групп с поверхности ОГ согласно механизм E1cB, что обеспечивает сохранение и увеличение концентрации карбонильных групп (C=O).

Синтезированные К-си графен и К-ни графен исследовались методами ИКС, РФЭС и РСП для определения качественного и количественного состава функциональных групп в полученных производных графена. В ИКС спектрах (Рисунок 7) К-си графена и К-ни графена было обнаружено существенное снижение интенсивности полос поглощения, соответствующих колебательным модам эпоксидных групп (1220 см^{-1}) и гидроксильных

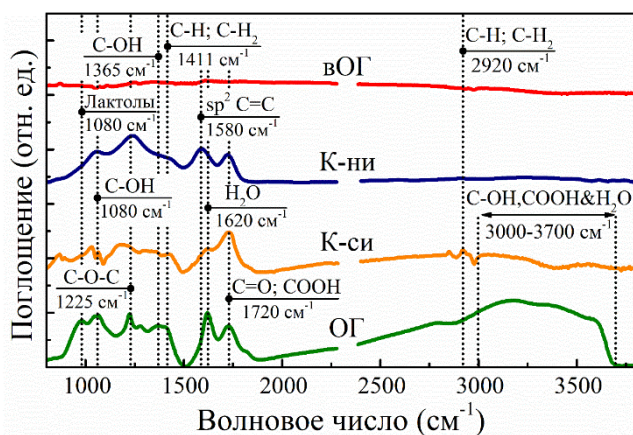


Рисунок 7. ИК спектры оксида графена, К-си графена, К-ни графена и восстановленного ОГ

групп, связанных с поверхностью графена, а также входящих состав молекул воды (1365 см^{-1} , 1620 см^{-1} , $3300\text{-}3500\text{ см}^{-1}$). В то же время, полосы поглощения вблизи 1080 см^{-1} и 1720 см^{-1} , которые совместно могут быть отнесены к присутствию C=O групп или COOH групп сохраняются в ИК спектрах К-си графена и К-ни графена, даже становясь доминирующими, что подтверждает успешный синтез данных производных графена.

Данные ИКС согласуются и с полученными результатами РФЭС. В обзорных РФЭС-спектрах присутствуют только спектральные линии O 1s и C 1s, что указывает на высокую чистоту полученных образцов. Количественный анализ C 1s РФЭС-спектров продемонстрировал, что конвертация ОГ в К-си графен и К-ни графен приводит к: а) значительному снижению содержания кислородсодержащих групп на поверхности ОГ, с ~40 ат.% до 5-6.5 ат.%; б) более чем пятикратному увеличению концентрации COOH групп с 2 ат.% до 10 ат.% в К-си графене и трехкратному увеличению концентрации C=O групп с ~2.73 ат.% до 9 ат.% в К-ни графене (Рисунок 8б). Доминирующий характер COOH и C=O групп в К-си графене и К-ни графене, соответственно, также продемонстрировали и

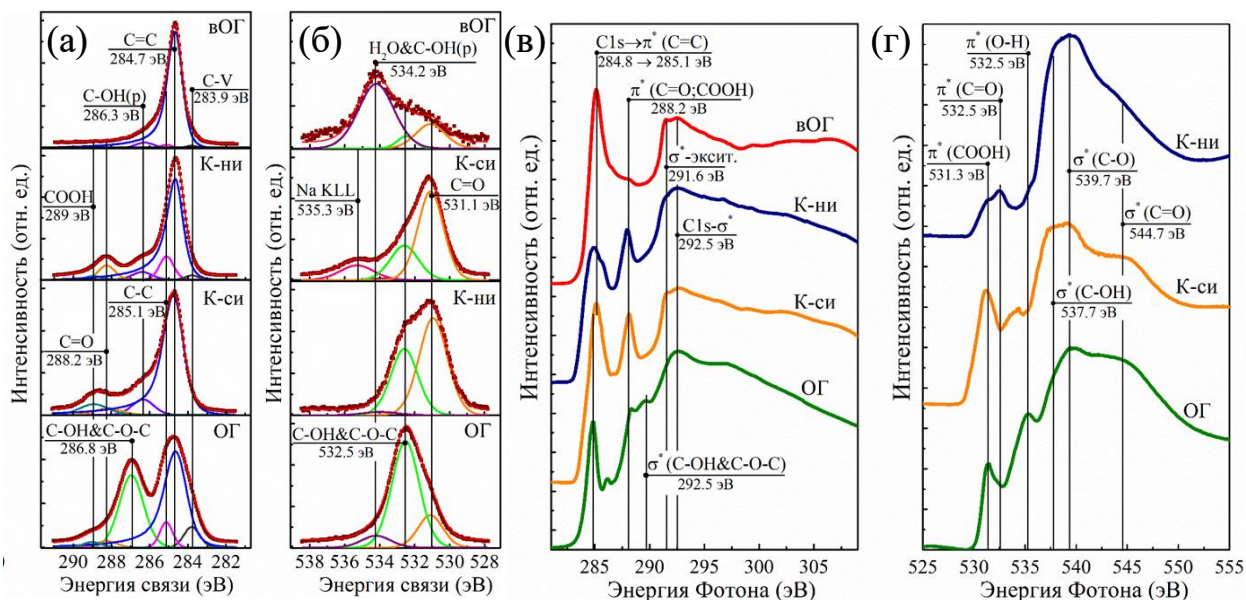


Рисунок 8. РФЭС спектры остовных (а) C 1s и (б) O 1s уровней образцов ОГ, К-си графена, К-ни графена и ВОГ после разложения. (в) СК и (г) ОК спектр рентгеновского поглощения образцов ОГ, К-си графена и К-ни графена

полученные O 1s РФЭ спектры (Рисунок 8в). Успешный синтез К-си графена и К-ни графена был подтвержден и анализом спектров рентгеновской поглощения образцов вблизи края поглощения углерода и кислорода (СК и ОК спектры РП). После процессов модификации группами в СК спектрах РП образцов К-си и К-ни графена интенсивность пика вблизи 288.2 эВ, соответствующего электронным переходам с основных уровней атомов углерода на π^* -орбитали, локализованные на функциональных группах С=О и СООН, резко возрастает. Одновременно с этим в ОК спектрах РП наблюдается значительный рост интенсивности пиков с максимумом в районе 531.3 эВ и 532.5 эВ соответственно, которые обусловлены электронными переходами O 1s $\rightarrow\pi^*$ в СООН группах ($E_{ph}=531.3$ эВ) и С=О группах ($E_{ph}=532.5$ эВ)

Во втором разделе представлены результаты исследований структурных особенностей К-си графена. Как С=О, так и СООН группы могут располагаться только на краях графеновой решетки, включая края наноразмерных отверстий и вакансионных дефектов, что связано с стереохимией данных соединений. Исследования структуры К-си графена методом ПЭМ продемонстрировали, что в процессе фотомодификации ОГ с его конвертацией в К-си графен происходит перфорация графенового слоя. В частности, обнаруживается образование отверстий, размер и количество которых увеличивается с увеличением времени фотомодификации с 1 минуты до 20 минут (Рисунок 9а-г). После 20 минут фотомодификации в К-си графене наблюдается массив отверстий размерами 20-100 нм, разделенных бездефектными участками графенового слоя латеральными размерами порядка 100-300 нм. Анализ структуры К-си графена методом электронной дифракции (ЭД) показал, что несмотря на перфорацию графенового слоя, в случае К-си графена сохраняется планарность графенового слоя и локальное структурное совершенство материала с наличием дальнего порядка на протяжении нескольких десятков нанометров. Это можно отметить по малой полуширине пятен в картине электронной дифракции К-си графена, которые формируют правильный шестиугольник.

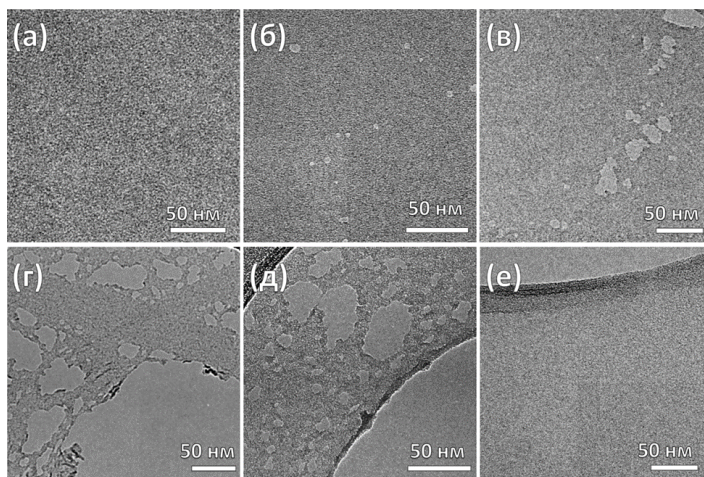


Рисунок 9. ПЭМ изображения ОГ (а) до и после (б) 1 минуты, (в) 5 минут и (г) 20 минут фотомодификации с конвертацией в К-си графен. (д) ПЭМ изображения К-си графена после 30 минут фотомодификации (е) ПЭМ изображение слоя вОГ после фотомодификации в течение 20 минут

В то же время, с дальнейшим увеличением времени фотомодификации наноструктура К-си графена не изменяется (Рисунок 9д). Кроме того, отсутствует перфорация графенового слоя и в случае фотомодификации вОГ, в котором в отличие от ОГ нет кислородсодержащих групп на базальной плоскости (Рисунок 9е). Совместно, это подтверждает предложенный механизм конвертации гидроксильных групп в ОГ в карбоксильные группы при фотомодификации, который лежит в основе разработанного метода синтеза К-си графена. Функциональная зависимость между концентрацией гидроксильных групп в ОГ и концентрацией COOH групп в К-си графене после фотомодификации была также продемонстрирована исследованиями состава функциональных групп методом РФЭС в линейке из образцов ОГ с разной степенью окисления до и после конвертации в К-си графен.

Третий раздел главы посвящен анализу нано- и микроструктуры К-ни графена. Исследования методами ПЭМ, АСМ и СЭМ показали, что К-ни графен обладает существенно иной структурой в сравнении с К-си графеном. В частности, на полученных ПЭМ изображениях можно наблюдать образование большого количества плотно расположенных наноразмерных отверстий со средним размером около 3-5 нм (Рисунок 10а). Рассчитанная плотность распределения отверстий составляет $\sim 0.05 \text{ нм}^{-2}$. Такая высокая плотность расположения отверстий приводит к искажению плоской структуры и гофрированию графеновых слоев, о чем свидетельствует соответствующее изменение картины ЭД (рисунок 10б). Наблюдается существенное уширение дифракционных максимумов, что указывает на наличие областей графена с различным углом наклона к оси падения пучка. Это было также подтверждено и исследованиями угловой зависимости π^* и σ^* резонансов СК спектров РП. В случае плоской структуры слоя графена при переходе от ортогонального падения пучка (угол между плоскостью образца и пучком 103°) к

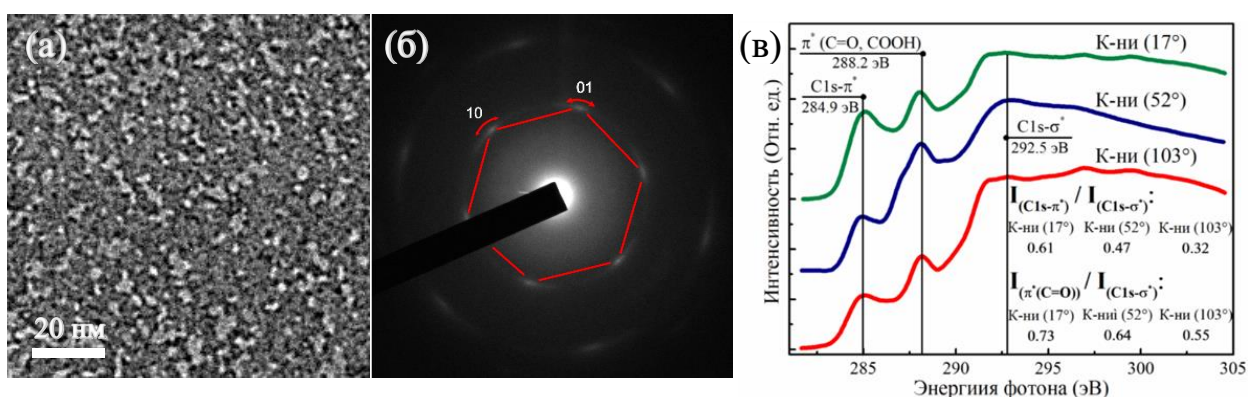


Рисунок 10. (а) ПЭМ изображение К-ни графена. (б) Картина электронной дифракции К-ни графена. (в) СК РП спектры К-ни графена снятые под разными углами падения пучка фотонов: при нормальном падении (угол 103°), магическом угле падения (52°) и «скользящем» угле падения (угол 17°)

«скользящему» (угол 17°) наблюдается существенное изменение интенсивности π^* вблизи 285.1 эВ и 288.2 эВ соответствующих π -связям в графеновой решетке и $\text{COOH}/\text{C}=\text{O}$ группах соответственно. Однако, в случае К-ни графена угловая зависимость относительной интенсивности π^* резонансов отсутствует (Рисунок 10в). Это подтверждает тезис о том, что гофрирование пластинок К-ни графена возникает из-за искажения графеновой решетки вблизи краев отверстий, покрытых карбонильными группами, и стерическими ограничениями расположения данных групп при наблюдаемых концентрациях их содержания.

Существенное искажение планарной структуры графенового слоя в К-ни графене находит свое отражение и в микроструктуре материала, а также пленок на его основе. В рамках сравнительного анализа СЭМ и АСМ изображений образцов ОГ и К-ни графена было отмечено, что в случае К-ни графена наблюдается большое количество складок несмотря на их отсутствие в пленках ОГ при идентичности процедуры нанесения данных материалов (Рисунок 11).

В пятой главе представлены результаты исследований электронной структуры, электрофизических и оптических свойств ОГ и производных графена, в частности К-си графена и К-ни графена.

В первой части рассмотрена электронная структура и электрофизические характеристики К-си графена и К-ни графена в сравнении с соответствующими параметрами в ОГ. Было установлено, что электронная структура производных графена в существенной степени зависит от параметров перфорации графенового слоя, что хорошо демонстрирует сравнение СК спектров РП в ОГ, К-си графена и К-ни графена (Рисунок 12).

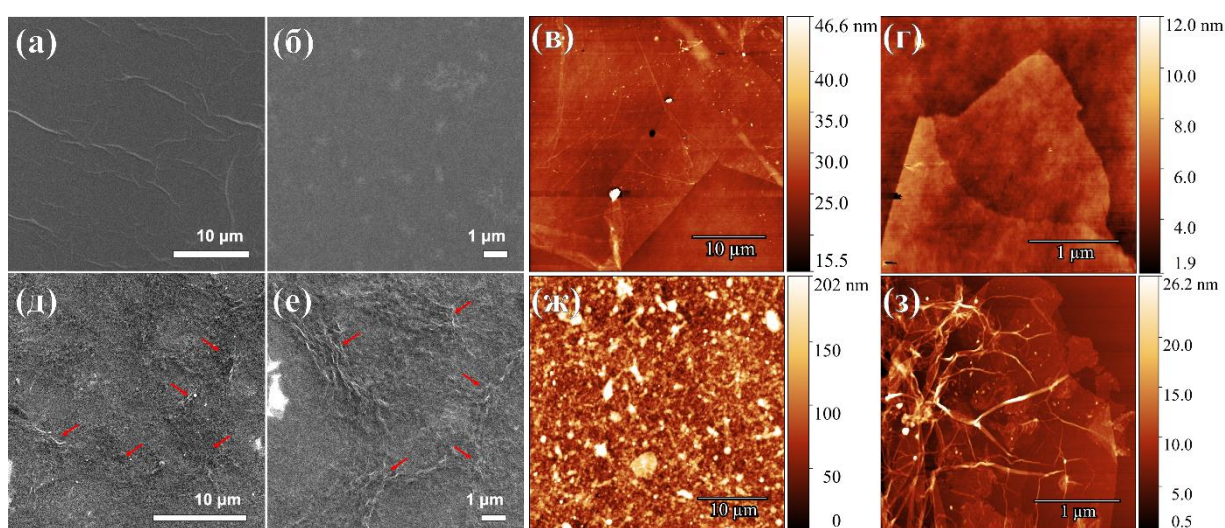


Рисунок 11. (а,б) СЭМ изображения и (в) АСМ изображения пленки ОГ. (г) АСМ изображение пластинки ОГ. (д,е) СЭМ изображения и (ж) АСМ изображения пленки К-ни графена (з) АСМ изображение пластинки К-ни графена.

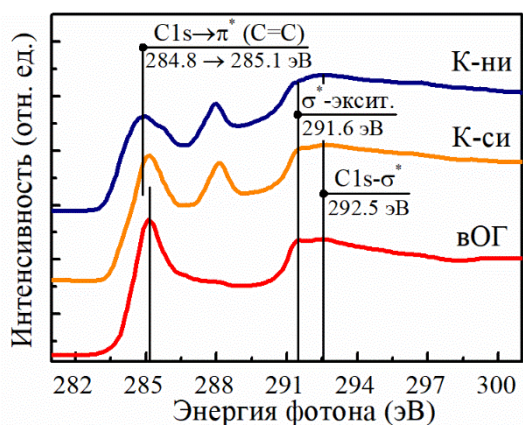


Рисунок 12. СК спектры РП образцов вОГ, К-си графена и К-ни графена, демонстрирующие различия в электронной структуре исследуемых материалов.

образца отсутствует, а $C1s-\pi^*$ резонанс оказывается низкоинтенсивным и уширенным. Это указывает на отсутствие полноценного восстановления π -сопряженной системы графенового слоя и, как следствие, электронной структуры материала.

Различие в электронной структуре К-си графена, К-ни графена и вОГ выражается также и в отличии характеристик электропроводности данных материалов. Значения поверхностного сопротивления вОГ и К-си графена сопоставимы по своему значению, составляя $0.8 \times 10^4 \Omega/\text{кв}$ и $1.6 \times 10^4 \Omega/\text{кв}$. Рассчитанное значение проводимости данных материалов составило 200 См/м и 140 См/м. В случае К-ни графена сопротивление составляет порядка $3.2-4 \cdot 10^7 \Omega/\text{кв}$, более чем на три порядка выше чем в К-си графене и вОГ. Такая разница связана с тем, что в К-си графене при перфорации сохраняются каналы протекания заряда в виде лент шириной более 100 нм, в которых электронная структура графенового листа сопоставима с аналогичными участками в вОГ. В то же время, высокая плотность отверстий в К-ни графене и разделение всей структуры материала на отдельные изолированные участки с низкой степенью π -сопряжения приводит к уменьшению длины локализации носителей зарядов в материале и как результат, низкой электропроводности.

Исследование работы выхода материала на основе анализа спектров отсечки вторичных электронов позволило установить, что несмотря на присутствие электроноакцепторных карбонильных групп, значение работы выхода в К-ни графене практически аналогично соответствующему значению в вОГ, составляя 4.5 эВ, тогда как в случае К-си графена измеренное значение работы выхода составило ~ 5.4 эВ (Рисунок 13). Наблюдаемый эффект обусловлен адсорбцией в области $C=O$ групп молекул воды и ионов

В случае К-си графена, как и для вОГ, резонанс при 285.1 эВ, соответствующий $C1s-\pi^*$ переходам в атомах углеродах, составляющих графеновую решетку слоя, характеризуется высокой интенсивностью, превышающей интенсивность $C1s-\sigma^*$ резонанса, и малой полушириной. Кроме того, в спектре также можно выделить присутствие узкого σ^* -экситонного резонанса при 291.65 эВ. Обе данные особенности спектра в совокупности служат характерным признаком максимального восстановления протяженной π -сопряженной системы графенового листа. Напротив, в случае К-ни графена σ^* -экситонный пик в СК спектрах РП

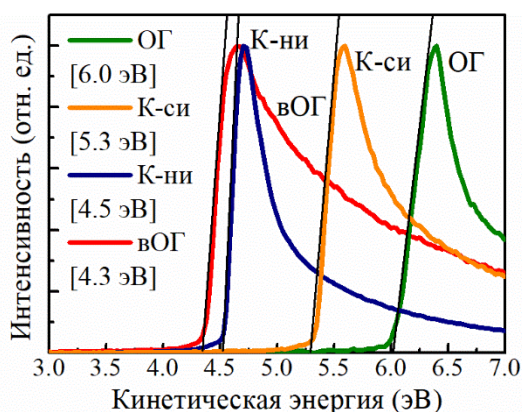


Рисунок 13. РФЭ спектры низкоэнергетического края вторичных электронов пленок ОГ, К-си графена, К-ни графена и ВОГ.

натрия, оставшихся после процесса синтеза в следовых количествах. По сравнению с ВОГ и чистым графеном, К-ни графен обладает существенно большей гидрофильностью и легко адсорбирует воду, которая в свою очередь взаимодействуя с С=О группами, будет вызывать изменения в распределении заряда вблизи данных групп и снижать их электрон-акцепторный эффект. В конечном итоге наличие адсорбированной воды вызовет существенному снижению влияния карбонильных групп на значение работы выхода материала, приводя лишь к небольшому сдвигу, что и продемонстрировано в эксперименте.

Во второй части главы представлены результаты исследований структуры валентной зоны (ВЗ) ОГ и его производных. Были проанализированы экспериментальные РФЭ спектры ВЗ ОГ, ВОГ, К-си графена и К-ни графена до и после двойного дифференцирования, позволившего более точно и надежно выявить присутствующие спектральные особенности (Рисунок 14). Было установлено, что в случае К-си графена, К-ни графена и ВОГ наблюдается существенное отличие структуры ВЗ в области энергий связи от 5 эВ до 12.5 эВ, выражающееся в появлении в спектрах ВЗ К-си графена и К-ни графена ряда новых спектральных особенностей с при энергиях связи ~ 5.3 эВ, ~ 7.7 эВ и ~ 9.9-10.6 эВ, соответственно.

Отсутствие данных спектральных особенностей как в случае ОГ, так и ВОГ позволило предположить, что они обусловлены влиянием С=О и СООН групп на электронную структуру графенового слоя. Данное предположение было подтверждено отсутствием возникших спектральных особенностей после отжига К-си и К-ни

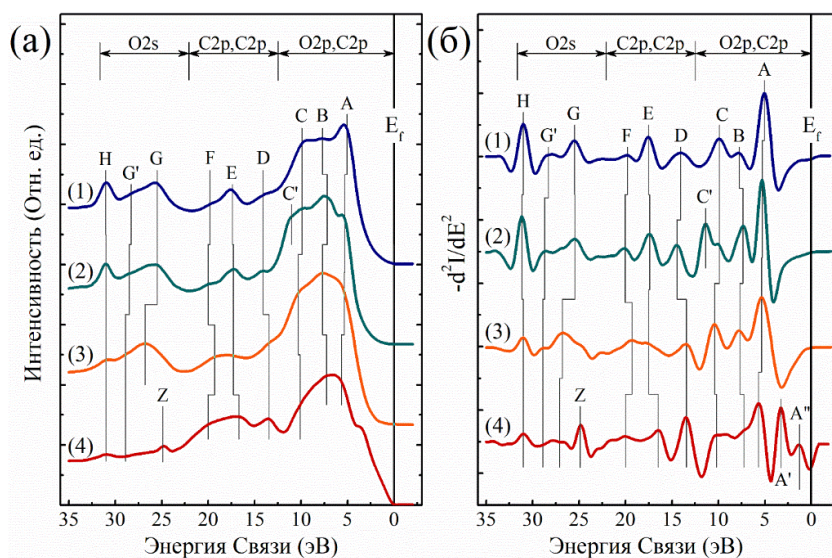


Рисунок 14. (а) исходные и (б) дважды дифференцированные РФЭ спектры валентной зоны образцов К-ни графена (спектр 1), К-си графена (спектр 2), ОГ (спектр 3) и ВОГ (спектр 4)

графена при $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут, которое приводило к удалению $\text{C}=\text{O}$ и COOH групп.

Для дальнейшего установления природы спектральных особенностей, выделенных в полученных РФЭ спектрах ВЗ К-си графена (слева) и К-ни графена был проведен анализ литературных данных, содержащих данные об электронной структуре ряда химических групп и молекул, близких по своей стереохимической конфигурации с $\text{C}=\text{O}$ и COOH группами (Рисунок 15). В качестве модельного соединения для $\text{C}=\text{O}$ группы была выбрана молекула формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, тогда как в случае COOH группы модельным соединением выступала молекула муравьиной кислоты (HCOOH). В результате проведенного сравнительного анализа было установлено, что спектр энергетических состояний формальдегида хорошо коррелирует с набором спектральных особенностей в РФЭ спектры ВЗ К-ни графена, относимых к вкладу $\text{C}=\text{O}$ группы. Более того, было определено, что особенности А ($\sim 5.1\text{ эВ}$), В ($\sim 7.7\text{ эВ}$) и С (10.3 эВ) в спектре ВЗ К-ни графена обусловлены вкладом несвязывающей молекулярной орбитали (МО), занятой неподелённой парой $\text{O}2p$ электронов, молекулярной π -орбитали и молекулярной σ -орбитали в $\text{C}=\text{O}$ группе, соответственно. В то же время, электронные состояния в спектре ВЗ К-ни графена в области 22-24 эВ соответствуют неподелённой паре $\text{O}2s$ электронов кислорода в $\text{C}=\text{O}$ группе.

Аналогичным образом был проведен анализ и интерпретация спектральных особенностей РФЭ спектра ВЗ К-си графена. Было определено, что в случае К-си графена спектральные особенности А, В, и С в РФЭ спектрах ВЗ К-си графена имеют

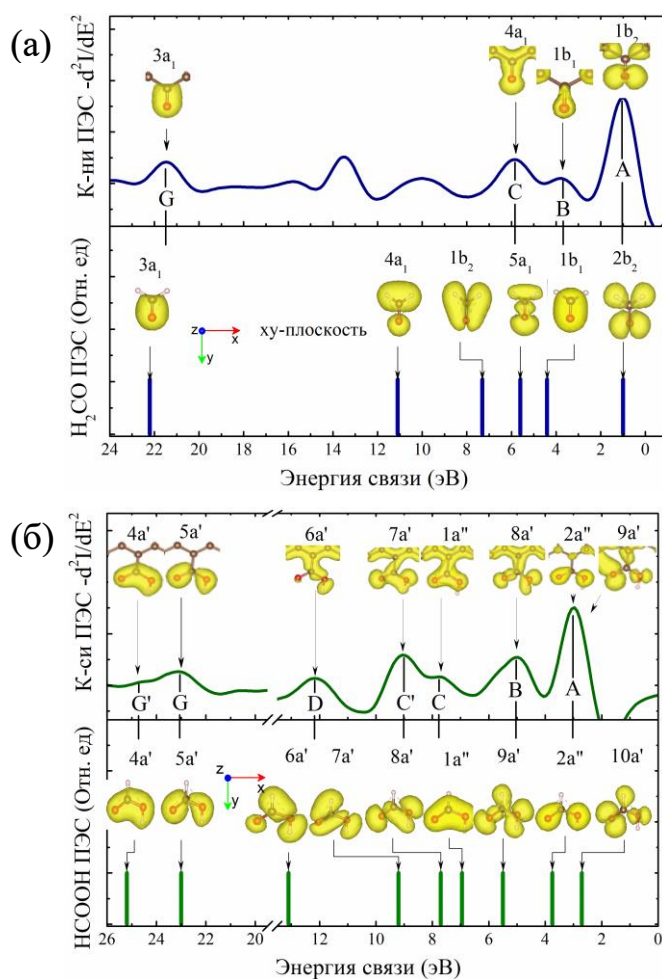


Рисунок 15. Сравнение дважды дифференцированного РФЭ спектра ВЗ (а) К-ни графена с спектром электронных состояний в молекуле формальдегида и (б) К-си графена с спектром электронных состояний в молекуле муравьиной кислоты. Вставки – изображения пространственного распределения электронной плотности.

заметно более сложную природу, что является следствием объединения пар МО, имеющих близкие ЭС. Это объясняет наблюдаемое несоответствие спектральных особенностей в случае К-си графена и спектров ВЗ для молекул муравьиной кислоты в газовой среде. Предполагается, что данная спектральная особенность обусловлена сложением вкладов двух близких по ЭС МО, в то время как в случае К-ни графена, каждая из перечисленных особенностей возникает благодаря фотоэмиссии электронов только одной МО. Очевидно, что отмеченное усложнение природы спектральных особенностей является следствием присутствия в составе карбоксильной группы дополнительного атома кислорода в составе -ОН группы. Принимая во внимание данные факты было установлено, что спектральная особенность А обусловлена суммой МО занятой неподелённой парой O_{2p} и молекулярной π -орбитали связи $C=O$; особенность В обусловлена суммой молекулярных π - и σ -орбиталей связи $C=O$; а особенность С – суммой σ -орбиталей связей $C=O$ и $O-H$ в $COOH$ группе. Таким образом, показано, что симметрия электронных состояний $COOH$ и $C=O$ групп в К-си и К-ни графене соответствует симметрии молекул муравьиной кислоты и альдегида.

В третьей части главы рассмотрен вопрос влияния $C=O$ и $COOH$ групп на оптическое поглощение в ближней ультрафиолетовой области спектра. Согласно общепринятой интерпретации наблюдаемые полосы поглощения А1 вблизи 230 нм и А2 вблизи 300 нм обусловлены $\pi-\pi^*$ оптическими переходами электронов в $C=C$ связях графеновой решетки и $n-\pi^*$ оптическим переходам электронов в $C=O$ связях в хромофорных $C=O$ и $COOH$ групп, соответственно. При восстановлении ОГ полоса поглощения А1 смещается от 230 нм к ~ 267 нм, тогда как полоса поглощения А2 исчезает, что, как считается, является следствием удаления карбоксильных и карбонильных хромофорных групп. Однако, эта полоса поглощения отсутствует также в К-си графене и К-ни графене, хотя абсолютная концентрация хромофорных $C=O$ и $COOH$ групп в этих производных графена составляет $\sim 11,4$ ат.% и 9,1 ат.%, соответственно (Рисунок 16). Для более подробной идентификации линии поглощения А2 были также проанализированы дважды продифференцированные спектры поглощения, в которых также отсутствует полоса поглощения А2. Эти результаты говорят о том, что само по себе присутствие хромофорных карбонильных и карбоксильных групп в производных графена вне зависимости от их концентрации не оказывает влияние на оптическое поглощение данных материалов. Сделанный вывод подтверждается результатами теоретических расчетов в ходе рассмотрения двух одинаковых кластеров графена с тетровакансионным дефектом, отличающиеся только отсутствием («Графен») и присутствием («К-си») хромофорных карбонильных и карбоксильных групп. Как видно, рассчитанные спектры поглощения для обоих исследуемых кластеров практически

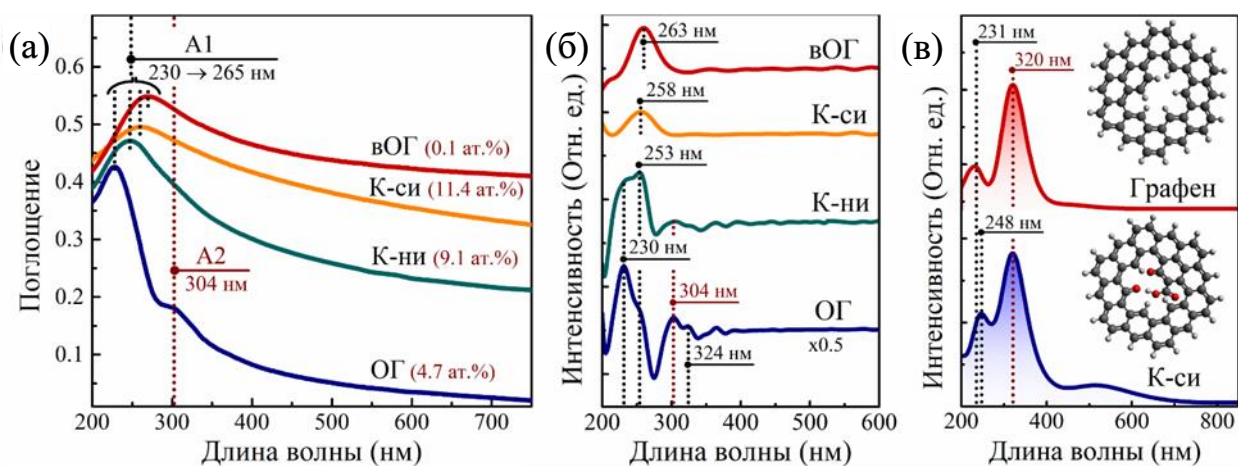


Рисунок 16. (а) Спектры поглощения в УФ и видимой областях спектра исходного ОГ, вОГ, К-ни графена и К-си графена. (б) Спектры оптического поглощения после двойного дифференцирования. (в) Теоретически рассчитанные спектры поглощения в модельных графеновых кластерах: с карбонильной и карбоксильной группами (нижняя кривая) и без (верхняя кривая). На вставке - модели кластеров графена, для которых рассчитывались спектры.

идентичны. В частности, в обоих спектрах наблюдается интенсивная полоса поглощения вблизи ~ 320 нм, имеющая практически одинаковую интенсивность. Это указывает на то, что данная спектральная особенность обусловлена оптическими переходами в π -электронной системе графена и не связана с участием молекулярных уровней в хромофорных С=О и СООН группах.

Отдельно также были изучены спектры поглощения ОГ с различным содержанием С=О и СООН групп. Было установлено, что в этом случае также отсутствует корреляция между присутствием С=О и СООН групп и интенсивностью полосы поглощения А2, что дополнительно показало, что поглощения в ближнем ультрафиолетовом диапазоне в ОГ и его производных не зависит не только от С=О и СООН групп, но и возможных квазимолекулярных комплексах С=О / СООН групп с суб-нанометровыми sp^2 -доменами

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Обнаружено встраивание в структуру ОГ до 4.9 ат.% азота в форме замещающего азота в процессе синтеза материала методом Хаммера с использованием нитрата натрия. Установлено, что термическое восстановление ОГ, допированного азотом, приводит к конвертации замещающего азота в пиррольную и пиридиновую формы. Изучен механизм проводимости в образцах термически восстановленного ОГ до и после допирования азотом.
- Разработана методика получения карбоксилированного графена с содержанием карбоксильных групп до 10 ат.% на основе фотохимической модификации пленок ОГ в

инертной атмосфере. Продемонстрировано, что модификация ОГ приводит к перфорации графеновой решетки с образованием нерегулярного массива отверстий размерами 50-100 нм. Установлено, что протекание процесса структурной и химической модификации определяется составом кислородсодержащих групп в исходном ОГ.

- Разработана методика получения карбонилированного графена с содержанием карбонильных групп до 9 ат.% на основе обработки водной суспензии ОГ растворами силикатов щелочных металлов. Показано, что внедрение карбонильных групп сопровождается образованием сети плотно расположенных наноразмерных отверстий размерами 3-5 нм, что приводит к искажению планарной структуры графенового слоя и его разделению на локализованные домены π -сопряженной системы.
- Изучено влияние параметров перфорации графенового слоя, а также присутствия краевых кислородсодержащих групп на электрофизические свойства производных ОГ. Продемонстрировано, что наличие крупных наноразмерных отверстий размерами более 50 нм не приводит к существенному увеличению удельного сопротивления графенового слоя, которое в то же время наблюдается при переходе к массиву плотно расположенных отверстий размерами менее 10 нм.
- Установлено, что взаимодействие кислородсодержащих групп в функционализированных графенах с адсорбированной водой и ионами щелочных металлов приводит к компенсации электрон-акцепторного эффекта групп и снижению работы выхода материала.
- Обнаружено, что присутствие карбоксильных и карбонильных групп в графене приводит к изменению структуры валентной зоны материала, а именно появлению новых электронных состояний, которые определяются природой молекулярных орбиталей (МО) модифицирующих органических групп. Установлено, что симметрия МО модифицирующих карбоксильных и карбонильных групп соответствует симметрии МО молекул муравьиной кислоты и альдегида, соответственно.
- Установлено, что спектры оптического поглощения ОГ и его производных в ближнем ультрафиолетовом диапазоне определяются величиной сопряжения π связей углерода и не зависят от концентрации хромофорных кислородсодержащих функциональных групп (C=O, COOH), присутствующих в материале, и квазимолекулярных комплексов на их основе.

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Rabchinskii, M. K. Unveiling a facile approach for large-scale synthesis of N-doped graphene with tuned electrical properties / M. K. Rabchinskii, S. A. Ryzhkov, M. V. Gudkov, M. V. Baidakova, S. D. Saveliev, S. I. Pavlov et al. // *2D Materials*. – 2020. – Vol. 7. – P. 045001.
2. Aleksenskii, A. E. Etching of Wrinkled Graphene Oxide Films in Noble Gas Atmosphere under UV Irradiation / A. E. Aleksenskii, S. P. Vul', A. T. Dideikin, V. I. Sakharov, I. T. Serenkov, M. K. Rabchinskii et al. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2016. – Vol. 7. – P. 81–86.
3. Rabchinskii, M. K. Nanoscale Perforation of Graphene Oxide during Photoreduction Process in the Argon Atmosphere / M. K. Rabchinskii, V. V. Shnitov, A. T. Dideikin, A. E. Aleksenskii, S. P. Vul', M. V. Baidakova et al. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – P. 28261–28269.
4. Rabchinskii, M. K. Facile reduction of graphene oxide suspensions and films using glass wafers / M. K. Rabchinskii, A. T. Dideikin, D. A. Kirilenko, M. V. Baidakova, V. V. Shnitov, F. Roth, et al. // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – P. 14154.
5. Rabchinskii, M. K. Graphene oxide conversion into controllably carboxylated graphene layers via photoreduction process in the inert atmosphere / M. K. Rabchinskii, V. V. Shnitov, D. Yu. Stolyarova, S. A. Ryzhkov, M. V. Baidakova, E. Yu. Lobanova et al. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2020. – Vol. 28. – P. 221-225.
6. Rabchinskii, M. K. Hole-matrixed carbonylated graphene: synthesis, properties, and highly-selective ammonia gas sensing / M. K. Rabchinskii, A. S. Varezchnikov, V. V. Sysoev, M. A. Solomatin, S. A. Ryzhkov, M. V. Baidakova, et al. // *Carbon*. – 2021. 172, 236-247.
7. Vinogradov, A. Ya. Structure and Properties of Thin Graphite-Like Films Produced by Magnetron-Assisted Sputtering, Semiconductors / A. Ya. Vinogradov, S. A. Grudinkin, N. A. Besedina, S. V. Koniakhin, M. K. Rabchinskii, E. D. Eidelman et al. // *Semiconductors*. – 2018. – Vol. 52. – P. 914-920.
8. Kurdyukov, D. A. Controllable spherical aggregation of monodisperse carbon nanodots / D. A. Kurdyukov, D. A. Eurov, M. K. Rabchinskii, A. V. Shvidchenko, M. V. Baidakova, D. A. Kirilenko et al. // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – P. 13223-13235.
9. Rabchinskii, M. K. Fluorescence enhancement of monodisperse carbon nanodots treated with aqueous ammonia and hydrogen peroxide / M. Rabchinskii, L. Mironov, Y. Sgibnev, I. Kolesnikov, D. Kurdyukov, D. Eurov, D. Kirilenko et al. // *Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 30. – P. 475601.