

А.М. ЗИАТДИНОВ, П.Г. СКРЫЛЬНИК

Происхождение, мотивы строения и свойства перколяционных сеток нанографенов в пленочных структурах оксида графена и его термовосстановленных производных

Выращены и с помощью физических методов изучены морфология, строение, электронная структура, магнитные и транспортные характеристики пленочных структур оксида графена (ОГ) и его термически восстановленных производных (ТВОГ). Выявлены ТВОГ, содержащие двумерные перколяционные сетки электрически связанных нанографенов. Магнитные методы исследований указывают на присутствие в некоторых из них нулевых мод, которыми могут быть π -электронные состояния, стабилизированные на зигзагообразных краях нанографенов. Указана перспективность изучения перколяционных сеток нанографенов в ТВОГ для решения задачи переноса особых квантовых свойств элементов сетки на макроуровень.

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

The nature, structural motifs and properties of nanographene percolation networks in films of graphene oxide and its thermally reduced derivatives. A.M. ZIATDINOV, P.G. SKRYLNIK (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The films of graphene oxide (GO) and its thermally reduced derivatives (TRGO) have been grown and morphology, structural organization, electronic, magnetic and transport characteristics of samples have been investigated by using physical methods. The TRGO films containing two-dimensional percolation networks of electrically connected nanographenes have been revealed. Magnetic methods of investigations indicate that in some of them there are zero modes which may be π -electronic states stabilized at the zigzag edges of nanographenes. The importance of studying the percolation structures of nanographenes in TRGO has been substantiated for solving the problem of transfer of peculiar quantum properties of the network elements to the macroscopic level.

Key words: graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide, nanographene, percolation net, edge π -electronic states.

Бездефектный графен обладает уникальным набором физических свойств [3, 6, 18], но из-за слабой химической активности малоперспективен для синтеза новых соединений. Действительно, на сегодняшний день из четырех известных соединений графена (графан, фторографен, хлорографен и оксид графена) только оксид графена нашел применение в практике и уже производится в промышленных масштабах [5]. В последнее время осознание этого факта привело к смещению интереса исследователей от бездефектного графена к различным его производным с нанометрическими латеральными размерами

*ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, СКРЫЛЬНИК Петр Геннадьевич – ведущий инженер (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).
*E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

или нанометрическими когерентными областями, в том числе к нанографенам* (квантовым точкам), несколькослойному нанографену (нанографиту**), нанографеновым лентам, графену с искусственно созданной в нем сеткой квантовых антиточек и др. Все указанные структуры из-за малых размеров когерентных областей и большой доли краевых атомов углерода проявляют новые свойства [3, 4, 6] и демонстрируют существенно большую, чем графен, химическую активность [13, 15, 21, 22, 27].

Согласно данным теоретических [12, 16, 17] и экспериментальных исследований [10, 11, 14, 21, 22, 27], вблизи зигзагообразных краев сотовидной углеродной сетки стабилизируется специфическая краевая π -электронная зона (топологическая нулевая мода), у которой плотность электронных состояний $D(E)$ на уровне Ферми E_F в десятки раз превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите. Указанная зона устойчива к функционализации нескомпенсированных (висячих) σ -орбиталей краевых атомов углерода [15, 17, 21, 27] и присутствует также в нанографитах с турбостратной упаковкой слоев [21, 27]. Ее максимальное влияние на электронное строение и, как следствие, на свойства нанографена ожидается при размере частиц ~ 3 нм [12]. Краевая π -электронная зона не только существенно изменяет известные свойства наноразмерных sp^2 -углеродных структур, но и способна инициировать в них принципиально новые явления, такие как краевое магнитное упорядочение [11] или краевая сверхпроводимость [16]. Недавно установлено [10], что электрическая проводимость в рассматриваемой зоне является идеально одномерной и реализуется посредством спинполяризованных состояний. Причем даже при комнатной температуре она дробно-квантованная и топологически защищена от обратного рассеяния. Эти данные указывают, что краевая π -электронная зона представляет собой одномерный аналог поверхностных (двухмерных) состояний в топологических изоляторах, которые в последнее время стали объектами интенсивных исследований после осознания возможности их использования в квантовых компьютерах. Эти удивительные свойства нанографенов инициировали у исследователей объяснимое желание найти способы их передачи (трансляции) на макроуровень с целью последующего использования в функциональных материалах. Одно из перспективных направлений работ по решению указанной задачи – создание в определенных матрицах перколяционных сеток электрически связанных наноразмерных сотовидных sp^2 -углеродных структур с зигзагообразными краями. В данной работе мы сообщаем об обнаружении и некоторых результатах исследований в пленках оксида графена (ОГ) и его термовосстановленных производных (ТВОГ) различных ансамблей sp^2 -углеродных структур, в том числе их электрически связанных перколяционных сеток.

Материалы и техника экспериментов

Хлопья ОГ были получены окислением частиц синтетического графита по методикам, изложенным в [8, 26], с последующим растворением их в воде. Пленочные структуры ОГ были выращены путем осаждения на кремниевые или кварцевые подложки водных суспензий ОГ и последующей их сушки на воздухе в определенном температурном режиме. Восстановление пленок ОГ проводилось в кварцевых пробирках, заполненных аргоном, при различных температурах отжига ($T_{отж.}$). В исследованиях использовались пленки ОГ и ТВОГ как находящиеся на подложках, так и механически отщепленные от них.

СЭМ-изображения пленок ОГ и ТВОГ были получены на приборе JEOL JSM-6700F FE-SEM. Профили широкоугольного рентгеновского рассеяния пленок ОГ и ТВОГ были записаны на дифрактометре D8 (Bruker, ФРГ) в установке Брэгга–Брентано с источником

* Термин «нанографен», используемый в статье для наименования кусочка плоской сотовидной углеродной сетки, хотя бы один латеральный размер которой является нанометрическим, – общепринятый и отвечает рекомендованной редколлегией журнала «Carbon» номенклатуре для двухмерных углеродных систем [1].

** Под термином «нанографит» в статье подразумевается стопка из нескольких нанографенов.

излучения CuK_α ($\lambda = 0,15417$ нм) в угловом диапазоне $2\theta = 5\text{--}90^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ и временем счета 10 с на шаг. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов записывали на конфокальном приборе Alpha 500 (WITec, ФРГ) с длиной волны лазера $\lambda = 531,8$ нм при температуре детектора ~ 210 К. Сравнение спектров, измеренных при 100- и 1000-кратном сканировании, позволяет пренебречь влиянием облучения на изучаемый объект. Формы спектров от различных участков образцов были схожие. Намагниченность (M) исходного и термовосстановленных образцов была измерена на приборе MPMS-5S SQUID (Quantum Design, США). Зависимость $M(T)$ изучали при значениях внешнего магнитного поля B , равных 0,5 и 1 Тл, зависимость $M(B)$ – при $T = 2, 150$ и 300 К. В соответствии с требованиями к подготовке образцов пробирку с пленкой откачивали до давления $\sim 10^{-7}$ торр и затем заполняли газообразным гелием. Спектры ЭПР образцов записывали на спектрометре EMX-6.1 (Bruker, ФРГ) в X-диапазоне рабочей частоты. 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 неизменны в интервале от 2 до ~ 400 К. Исследования образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) выполнены на приборе KRATOS ES 3000 (KRATOS, UK), используя рентгеновское излучение AlK_α . В процессе измерений вакуум в камере энергоанализатора прибора поддерживался на уровне $\sim 10^{-10}$ торр. Шкала энергий прибора калибровалась с помощью линии Ag3d с энергией связи $E_{\text{св.}} = 368,3$ эВ. Экспериментальные спектры РФЭС после коррекции на нулевую линию раскладывались на компоненты с помощью приложения XPSPEAK 4.1. Поверхностную электрическую проводимость пленок измеряли четырехконтактным методом.

Результаты и их обсуждение

На СЭМ-изображении поперечного среза пленки ОГ (рис. 1, врезка) хорошо видно ее рыхлое слоистое строение. При известных ширине и угловом положении отражения (002) в дифрактограмме пленки ОГ с помощью известных процедур расчета [9] можно оценить среднюю толщину «листов» окисленных углеродных слоев L_c и среднее значение межслоевого расстояния d_c в них. Такого рода вычисления для пленки ОГ (рис. 1, спектр a) показали, что она состоит из тонких «листов», содержащих в среднем 8 слоев, расстояние между которыми $\sim 0,74$ нм. Аналогичными расчетами по дифрактограмме пленки ТВОГ с $T_{\text{отж.}} \sim 1000$ °С (рис. 1, спектры δ или δ') установлено, что ее «листы» содержат в среднем 4 слоя, расстояние между которыми $\sim 0,356$ нм. То есть «листы» при отжиге пленки ОГ утончаются вследствие уменьшения как числа образующих их слоев, так и расстояний между ними. Используя вышеописанный подход к анализу дифрактограмм, по изменению ширины и углового положения отражения (100) при отжиге пленки ОГ можно оценить изменение при этом средней длины когерентности в углеродных слоях L_a . Такого рода расчеты, выполненные по дифрактограммам пленок ОГ (рис. 1, спектр a) и ТВОГ с $T_{\text{отж.}} \sim 1000$ °С (рис. 1, спектры δ или δ'), показали, что L_a при отжиге уменьшается с ~ 23 до $\sim 6,3$ нм, т.е. примерно в 3,7 раза.

В КР-спектре пленки ОГ (рис. 2а) интегральная интенсивность полосы D (I_D) имеет значение порядка суммы интегральных интенсивностей полос G и D' (I_{G+D}). При увеличении $T_{\text{отж.}}$ до ~ 750 °С значение I_D/I_{G+D} несколько уменьшается (рис. 2б). При дальнейшем увеличении $T_{\text{отж.}}$ значение этого отношения драматически увеличивается и достигает максимума $\sim 2,5$ в пленке ТВОГ с $T_{\text{отж.}} \sim 1000$ °С (рис. 2, спектр ν и диаграмма ζ). Согласно [2], в наноструктурированных графитах на данной частоте лазера λ

$$L_a \approx (2,4 \times 10^{-10}) \times \lambda^4 \times (I_D/I_{G+D})^{-1}. \quad (1)$$

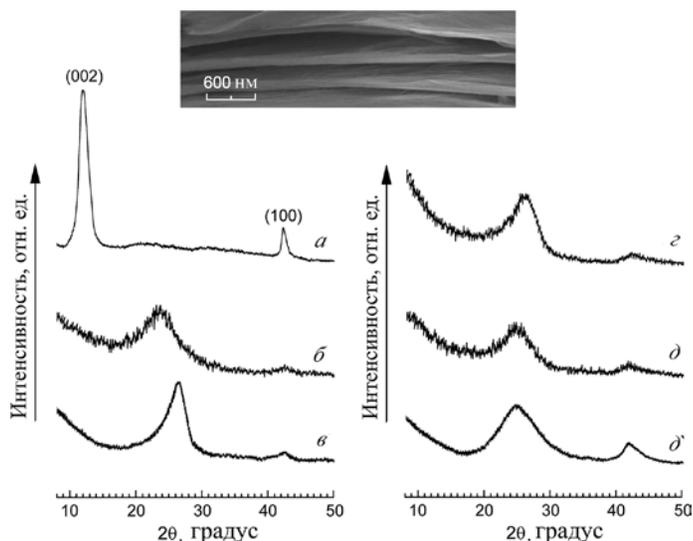


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции пленки ОГ при комнатной температуре (а) и пленок ТВОГ с $T_{\text{отж.}} \sim 250$ (б), ~ 750 (в), ~ 900 (д) и ~ 1000 °С (д и д'). Спектры д и д' относятся к одному и тому же образцу, но записаны с разным временем счета. Во врезке представлено СЭМ-изображение поперечного среза пленки ОГ

Расчеты L_a с помощью выражения (1) для пленок ОГ и ТВОГ с $T_{\text{отж.}} \sim 1000$ °С приводят к значениям 21 и 7,5 нм соответственно. Как видим, данные КР-спектроскопии этих пленок хорошо согласуются с данными их рентгеновской дифракции и вместе они свидетельствуют о сильной фрагментации углеродных слоев в отожженной пленке. Поэтому углеродные слои в последней только условно можно считать графенами. По-видимому, правильней рассматривать их как двумерные сетки нанографенов, связанных друг с другом небольшим числом общих атомов углерода. Полосы D'' и T (рис. 2б, в) по своим характеристикам схожи с одноименными полосами в других углеродных материалах [7, 21, 27]. В литературе они трактуются как принадлежащие соответственно к кластерам sp^2 -фракции углерода, состоящим из малого числа ароматических колец, и к sp^3 -аморфной фазе углерода [7, 21, 27].

Спектр РФЭС C1s-электронов пленки ОГ (рис. 3а) можно разложить на 6 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. При отжиге пленки ОГ интенсивность полосы sp^2 -углерода увеличивается, а всех остальных полос – уменьшается, но в разной степени (рис. 3, ср. спектры а-г). Например, в пленке ТВОГ с $T_{\text{отж.}} \sim 1000$ °С интенсивности полос углерода гидроксильных, эпоксидных, карбонильных и карбоксильных групп уменьшаются соответственно в 2,5, 4,7, 1,4 и 2 раза. Приведенные данные наводят на мысль, что интенсивное дефектообразование при указанной температуре отжига в основном вызвано уходом эпоксидных групп, происходящим с «захватом» атома углеродного каркаса, необходимого для образования газа CO_2 и (или) CO. В спектрах пленок ТВОГ с $T_{\text{отж.}} \sim 250$ °С и выше при $E_{\text{св.}} \sim 291$ эВ присутствует пик $\pi \rightarrow \pi^*$ возбуждений (рис. 3, см. спектры б-г), указывающий на наличие в них проводящей сетки sp^2 -углеродов.

Пленка ОГ при комнатной температуре имеет большое поверхностное сопротивление $\sim 2,2 \times 10^6$ Ом/□. Поверхностное сопротивление пленок ТВОГ с $T_{\text{отж.}} \sim 300$, ~ 750 , ~ 900 и ~ 1000 °С равно $\sim 6,3 \times 10^5$, $\sim 1,5 \times 10^3$, $\sim 3,7 \times 10^2$ и $\sim 1,9 \times 10^2$ Ом/□ соответственно. Уменьшение поверхностного сопротивления термообработанных пленок коррелирует с увеличением содержания в них sp^2 -углерода (ср. спектры на рис. 3).

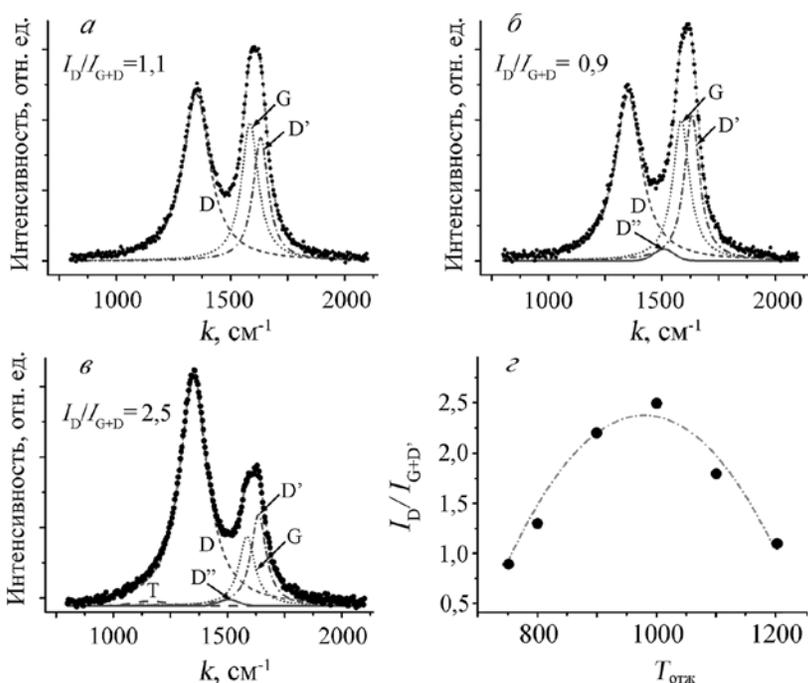


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния пленки ОГ при комнатной температуре (а) и пленок ТВОГ с $T_{отж}$ ~750 (б) и ~1000 °С (в). Для каждого спектра приведен результат его разложения на лоренцевы (G, D and D') и гауссовы (T and D'') компоненты. На графике δ представлена зависимость отношения интегральной интенсивности компоненты D (I_D) к сумме интегральных интенсивностей компонент G и D' (I_{G+D}) от $T_{отж}$. (штрих-точечная линия проведена только для удобства восприятия)

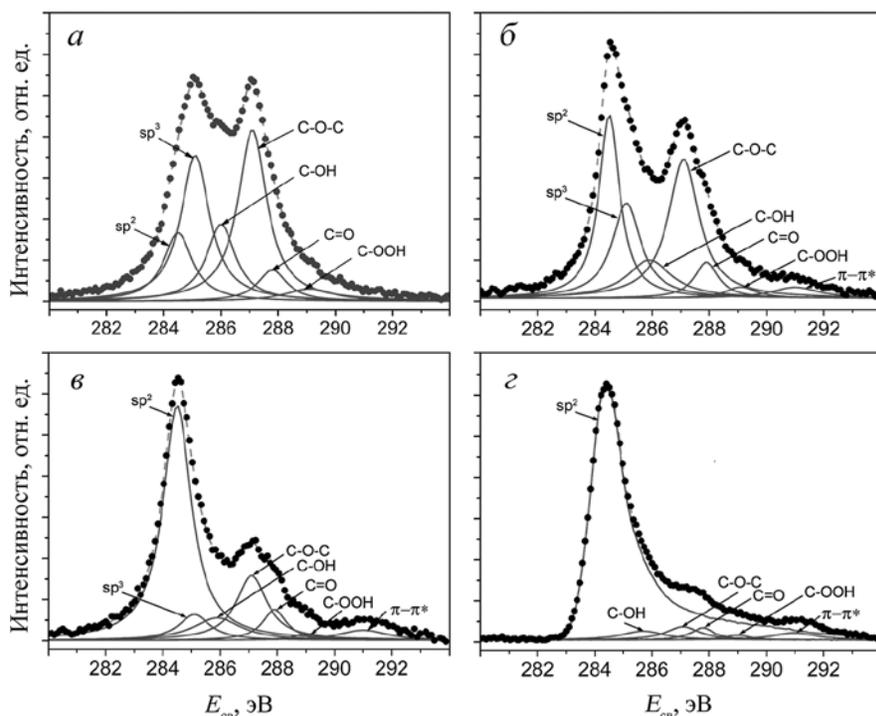


Рис. 3. Рентгеновский фотоэлектронный спектр C1s-электронов пленок ОГ (а) и ТВОГ с $T_{отж}$ ~250 (б), ~750 (в) и ~1000 °С (г). Точки – экспериментальный спектр, сплошные линии – компоненты разложения спектра, штриховая линия – сумма всех компонент разложения спектра

Линейная зависимость $M(B)$ в малых полях ($|B| < 0,5$ Тл) и нулевая намагниченность при $B = 0$ указывают на отсутствие в пленке ОГ ферро- и суперпарамагнитных примесей. Намагниченность ОГ $\sim 1,2$ см³·Г⁻¹, и она мало изменяется до $T_{отж.} \sim 250$ °С. При дальнейшем увеличении $T_{отж.}$ намагниченность пленки ТВОГ существенно убывает и при ~ 750 °С достигает своего минимального значения, которое примерно в 8 раз меньше, чем в исходной пленке. В диапазоне $T_{отж.}$ от ~ 750 до ~ 1000 °С намагниченность растет в 1,5 раза. При комнатной температуре удельная магнитная восприимчивость χ_g изученных пленок отрицательная, при понижении температуры она монотонно повышается (рис. 4). Экспериментальные значения $\chi_g(T)$ во всех пленках хорошо аппроксимируются суммой парамагнитной и диамагнитной составляющих:

$$\chi_g(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0 \quad (2)$$

Значения параметров C (постоянная Кюри), Θ (температура Кюри) и χ_0 (диамагнитный вклад в восприимчивость) для пленок ОГ и ТВОГ с $T_{отж.} \sim 750$ и ~ 1000 °С приведены в таблице. Полагая, что парамагнетизм изученных пленок обусловлен спинами локализованных электронов, с учетом найденных значений C и определения этого параметра [19] можно легко оценить концентрации локализованных спинов N_s в образцах (см. таблицу, последний столбец).

Значения намагниченности, параметров выражения (2) и концентрации локализованных спинов в пленках ОГ и ТВОГ

Образец	M , см ³ ·Г ⁻¹	$C \times 104$, см ³ ·К·Г ⁻¹	$\chi_0 \times 106$, см ³ ·Г ⁻¹	Θ , К	$N_s / 1020$, спин·Г ⁻¹
ОГ	1,2	2,1	-1,6	-4,4	2,6
ТВОГ					
$T_{отж.} \sim 750$ °С	0,17	0,2	-3,2	-2,2	3,0
$T_{отж.} \sim 1000$ °С	0,27	0,32	-2,1	-2,8	4,5

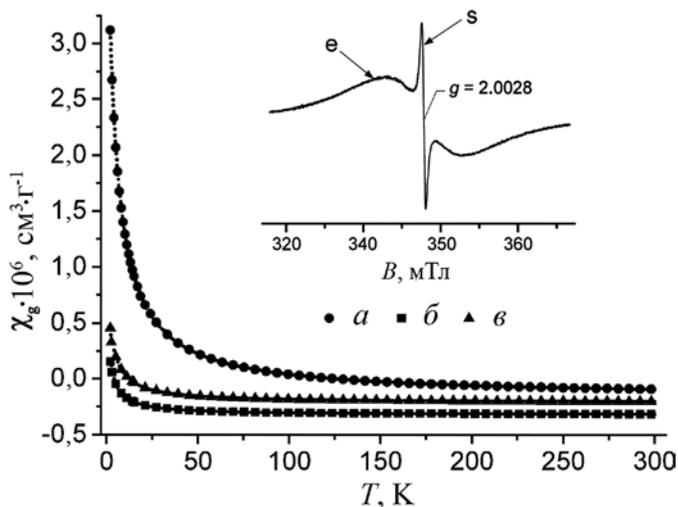


Рис. 4. Зависимости удельной магнитной восприимчивости χ_g от температуры в пленках ОГ (а) и ТВОГ с $T_{отж.} \sim 750$ (б) и ~ 1000 °С (в). Точечные линии – кривые аппроксимации, описываемые выражением (1) со значениями его параметров, приведенными в таблице. На врезке приведен спектр ЭПР образца, отожженного при 1000 °С; стрелками указаны сигналы подвижных (е) и локализованных (s) спинов

Спектры ЭПР пленок ОГ и ТВОГ с $T_{отж.} < 750$ °С содержат единственный узкий лоренциан с межпиковой шириной $\sim 2,1$ Гс и значением g -фактора, равным 2,0030. Интенсивность этого сигнала изменяется с температурой приблизительно по закону Кюри. В спектрах ЭПР пленок ТВОГ с $T_{отж.} > 750$ °С присутствуют два сигнала различной ширины, значения g -факторов которых в пределах точности измерений совпадают и равны 2,0028 (рис. 4, врезка). При изменении температуры этих пленок интегральная интенсивность широкой компоненты спектра ЭПР не изменяется, а его узкой компоненты изменяется

приблизительно по закону Кюри. На основании этих данных узкий сигнал в спектрах ЭПР изученных образцов можно интерпретировать как резонанс на локализованных магнитных моментах, а широкий сигнал – как спиновый резонанс на электронах проводимости (СРЭП). Отметим, что такое отнесение резонансных сигналов в ТВОГ полностью согласуется с выработанными нами ранее представлениями о природе электронного магнитного резонанса в макроскопических и наноразмерных графитах [23–25].

Интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна $D(E_F)$ [19, 24, 25]. В случае, когда в образце наряду с подвижными спинами присутствуют и локализованные магнитные моменты, концентрация которых известна, $D(E_F)$ можно оценить путем сравнения интегральных интенсивностей компонент спектра ЭПР. Такого рода вычисления по спектрам ЭПР пленок ТВОГ с $T_{отж.} \sim 750$ и ~ 1000 °С при значениях N_s , определенных из данных измерений их удельной магнитной восприимчивости при низких температурах (см. таблицу), показывают, что в этих образцах $D(E_F)$ в десятки раз больше значения соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите. Результаты указанных оценок $D(E_F)$ хорошо согласуются с данными теоретических предсказаний [12, 16, 17] и экспериментальных исследований [10, 11, 14, 20–22, 27] электронного строения нанографенов с зигзагообразными краями. Поэтому их можно рассматривать как аргумент в пользу присутствия у зигзагообразных краев элементов рассматриваемых перколяционных сеток π -электронных состояний с нулевой энергией (топологических нулевых мод).

Заключение

Опираясь на данные исследований пленок ОГ и ТВОГ взаимодополняющими физическими методами, можно сделать следующие выводы о происхождении, мотивах строения и свойствах ансамблей наноразмерных sp^2 -углеродных структур в них. Углеродный каркас исходной пленки ОГ содержит неокисленные наноразмерные островки (кластеры) sp^2 -углерода, которые отделены друг от друга непроводящими областями матричного (окисленного) sp^3 -гибридизированного углерода. При невысоких температурах отжига уход части молекул окислителя из ОГ не приводит к появлению в нем новых структурных дефектов, но в результате локального восстановления матрицы между sp^2 -кластерами формируются проводящие каналы, которыми могут быть цепочки и (или) тонкие ленты, состоящие из ароматических колец. При этом элементы указанной перколяционной сетки остаются частью единого углеродного каркаса. При высоких температурах отжига уход молекул окислителя, особенно эпоксидных групп, приводит к возникновению в углеродных слоях множества новых структурных дефектов, преимущественно из-за захвата уходящей функциональной группой атома углеродного каркаса, необходимого для образования газа СО и (или) СО₂. В результате этого углеродные слои разрываются на множество наноразмерных фрагментов, связанных друг с другом небольшим числом общих атомов углерода. Данные магнитных методов исследования свидетельствуют о наличии в указанной перколяционной сетке нанографенов нулевых мод, которыми могут быть π -электронные состояния, стабилизированные на зигзагообразных краях нанографенов (топологические нулевые моды). Полученные результаты указывают на перспективность дальнейшего изучения перколяционных сеток нанографенов в ТВОГ с целью решения проблемы переноса особых квантовых свойств элементов сетки на макроскопический уровень.

Авторы признательны к.х.н. А.В. Герасименко, к.х.н. Г.А. Звереву (Институт химии ДВО РАН), к.ф.-м.н. А.С. Богомякову (Международный томографический центр СО РАН) за предоставление данных, полученных методами рентгеновской дифракции, КР-спектроскопии и магнитной восприимчивости соответственно, а также к.х.н. В.Г. Мокотченко (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН) за помощь и консультации при синтезе образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bianco A., Cheng H.-M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R.H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C.R., Tascón J.M.D., Zhang J. All in the graphene family – a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // *Carbon*. 2013. Vol. 65, N 1. P. 1–6.
2. Cancado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M.A. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88. P. 163106-1–163109-3.
3. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81, N 1. P. 109–162.
4. Choi S.-H. Unique properties of graphene quantum dots and their applications in photonic/electronic devices // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. Vol. 50, N 10. P. 103002–103012.
5. Dimeev A.M., Eigler S. Graphite oxide: fundamentals and applications. West Sussex, UK: John Wiley and Sons, 2017. 438 p.
6. Enoki T., Ando T. Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Pub., 2013. 476 p.
7. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2000. Vol. 61. P. 14095-1–14107-3.
8. Hummers Jr.W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, N 6. P. 1339.
9. Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H., Shiraishi M., Inagaki M. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 701–714.
10. Kinikar A., Sai T.P., Bhattacharyya S., Agarwala A., Biswas T., Sarker S.K., Krishnamurthy H.R., Jain M., Shenoy V.B., Ghosh A. Quantized edge modes in atomic-scale point contacts in graphene // *Nature Nanotech.* 2017. Vol. 12, N 6. P. 564–568.
11. Magda G., Jin X., Hagymasi I., Vancso P., Osvath Z., Nemes-Incze P., Hwang C., Biro L.P., Tapasztó L. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons // *Nature*. 2014. Vol. 514, N 7524. P. 608–611.
12. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54, N 24. P. 17954–17961.
13. Narita A., Wang X.-Y., Feng X., Mullen K. New advances in nanographene chemistry // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, N 18. P. 6616–6643. DOI: 10.1039/c5cs00183h.
14. Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73, N 8. P. 085421-1–085421-4.
15. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. Synthesis and characterization of nanographites with chemically modified edges // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57, N 11. P. 1436–1442.
16. Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y. Theory of superconductivity of carbon nanotubes and graphene // *J. Phys. Soc. Jap.* 2007. Vol. 76, N 3. P. 033702-1–033702-4.
17. Taira R., Yamanaka A., Okada S. Electronic structure and electric polarity of edge-functionalized graphene nanoribbons // *Jap. J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 56, N 8. P. 085103-1–085103-8. DOI: 10.7567/JJAP.56.085103.
18. Warner J.H., Schaffel F., Rummeli M.H., Bachmatiuk A. Graphene: fundamentals and emergent applications. London, UK: Elsevier, 2013. 470 p.
19. Weil J., Bolton J.R., Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications. New Jersey, USA: Wiley-Interscience, 2007. 664 p.
20. Ziatdinov M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T., Jesse S., Kalinin S.V. Data mining graphene: correlative analysis of structure and electronic degrees of freedom in graphenic monolayers with defects // *Nanotechnology*. 2016. Vol. 27, N 49. P. 495703-1–495703-4.
21. Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. Molecular and electronic structure and magnetic properties of multilayer graphene nanoclusters and their changes under the influence of adsorbed molecules // *Rus. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66, N 5. P. 837–848.
22. Ziatdinov A.M. Nanographites, their compounds, and film structures // *Rus. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64, N 1. P. 1–14.
23. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. Phase transitions and incommensurate states in GIC $C_{5n}HNO_3$ // *Synth. Met.* 1993. Vol. 59. P. 253–258.
24. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. Phase transitions and «nonmetallic» temperature dependence of conduction electron spin resonance line width in quasi-two-dimensional synthetic metal $C_{15}HNO_3$ // *Solid State Commun.* 1996. Vol. 97. P. 1085–1089.
25. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. Shape of EPR line and kinetic-parameters of conductivity electrons in highly anisotropic conductors – highly-oriented pyrolytic graphite // *Fizika Tverdogo Tela*. 1994. Vol. 36. P. 2360–2372.
26. Ziatdinov A.M., Zelenskii Y.V., Uminskii A.A., Ippolitov E.G. Synthesis and investigation of intercalated oxygen-containing graphite compounds // *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1985. Vol. 30, N 7. P. 1658–1664.
27. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, N 39. P. 26957–26968.