

А.М. ЗИАТДИНОВ

## Спектроскопия комбинационного рассеяния наноразмерных сотовидных углеродных структур

Спектры комбинационного рассеяния углеродных материалов чувствительны к их структурной организации. По этой причине спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) стала одним из востребованных и эффективных инструментов углеродной науки и метрологии. Например, по качественным и количественным характеристикам спектров КР плоских сотовидных структур  $sp^2$ -гибридизованного углерода можно идентифицировать графен, несколькослойный графен, графит, а также отличить их совершенные и дефектные, в том числе турбостратные модификации. Кроме того, спектроскопия КР позволяет определить доминирующий тип дефекта в несовершенных сотовидных углеродных структурах, размеры атомно-организованных областей в них, атомную геометрию границ таких образований, число и тип укладки углеродных слоев в несколькослойных графенах, соотношение объемов образца с различным типом укладки слоев и другие важные характеристики материалов. В данном обзоре рассматриваются собственные и литературные данные по спектроскопии КР различных сотовидных структур  $sp^2$ -гибридизованного углерода и их производных с нанометрическими латеральными размерами, а также обсуждаются достоинства и недостатки существующих методик анализа их спектров КР.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния, графен, несколькослойный графен, графит, нанографен, нанографит, оксид графена, атомно-гладкие края.

**Raman spectroscopy of nanoscale honeycomb carbon structures.** A.M. ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*Raman spectra of carbon materials are sensitive to their structural organization. For this reason, Raman spectroscopy has become one of the most popular and effective tools in carbon science and metrology. For example, based on the qualitative and quantitative characteristics of the Raman spectra of planar honeycomb structures of  $sp^2$ -hybridized carbon, one can identify graphene, multilayer graphene, graphite and also distinguish between perfect and defective ones, including turbostratic modifications. In addition, Raman spectroscopy makes it possible to determine the dominant type of defect in these structures, the sizes of atomically organized regions in them, the atomic geometry of the boundaries of such formations, the number and type of stacking of carbon layers in multilayer graphenes, the ratio of sample volumes with different types of layer stacking, and other important characteristics of materials. In this review, we consider our own and literature data on Raman spectroscopy of various planar honeycomb structures of  $sp^2$ -hybridized carbon and their derivatives with nanometric lateral sizes, and also discuss the advantages and disadvantages of the known methods for analyzing Raman spectra of such structures.*

*Key words: Raman spectroscopy, graphene, few-layer graphene, graphite, nanographene, nanographite, graphene oxide, atomically smooth edges.*

---

ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

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

В основе спектроскопии комбинационного рассеяния (далее – спектроскопии КР) лежит способность исследуемых веществ, от молекул до кристаллов, к неупругому (комбинационному) рассеянию монохроматического света [43]. В результате взаимодействия с квантом света система может совершить переход на верхний или на нижний колебательный уровень, порождая соответственно стоксовый или антистоксовый спутник упругого релеевского рассеяния. Интенсивность антистоксового спутника мала, поэтому в практике спектроскопии КР обычно фиксируют и анализируют стоксовы спутники. Суть техники спектроскопии КР относительно проста и заключается в том, что через образец исследуемого вещества пропускают луч света с определенной длиной волны, который при контакте с ним рассеивается. Рассеянные лучи с помощью линзы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, отделяющий слабые (~0,001 % интенсивности) лучи КР от более интенсивных (~99,999 % интенсивности) лучей релеевского рассеяния. Затем лучи КР усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует изменение частоты исходного луча при неупругом рассеянии. Использование в качестве источника монохроматического света лазеров значительно облегчает задачу получения спектров КР. Эффект КР чувствителен к физическим и химическим свойствам рассеивающего материала, а также к любому влиянию окружающей среды, которое может изменить эти свойства. По указанным причинам спектроскопия КР стала одним из востребованных и эффективных инструментов науки. Спектрометры КР доступны, их устройства относительно простые, исследования на них можно проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении, и они редко требуют специальной подготовки образца. Метод (если не использовать фотоны высоких энергий) является неразрушающим, так как в нем в качестве зонда используется безмассовая и незаряженная частица, фотон, что особенно важно при исследовании наноматериалов из-за большого отношения их поверхности к объему.

Общепризнано, что одним из наиболее перспективных направлений в современной науке о наноматериалах являются углеродные наноструктуры и материалы на их основе

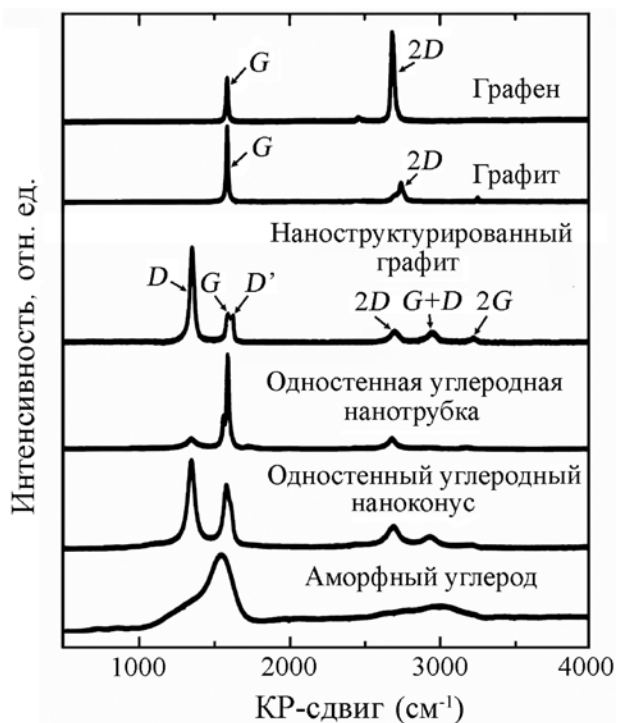


Рис. 1. Спектры КР некоторых углеродных материалов. При оформлении рисунка использованы данные из работ [14, 24]

[1, 12, 16, 27]. Многочисленные эксперименты показали [7, 23–25], что спектры КР углеродных материалов весьма чувствительны к их структурной организации (рис. 1). По этой причине спектроскопия КР сегодня нашла широкое применение в этой области науки. Она позволяет получать информацию о размерах атомно-организованных областей в углеродных материалах, о строении, типе взаимного упорядочения, атомной геометрии границ таких образований и о многих других важных характеристиках углеродных материалов [7, 8, 10, 11, 15, 18, 24–26, 31, 40, 41, 45, 46]. Тем не менее разработанные к настоящему времени протоколы ее применения к углеродным наноструктурам и материалам на их основе все еще имеют много неопределенностей и противоречий. В данном кратком обзоре

рассматриваются собственные и литературные данные по спектроскопии КР различных плоских сотовидных структур  $sp^2$ -гибридизированного углерода: графена, нескольких-слойных графенов, графита и их производных с нанометрическими латеральными размерами, а также обсуждаются достоинства и недостатки известных методик извлечения из спектров КР указанных систем информации об их строении и свойствах.

**Графит: спектр КР первого порядка.** В 1969 г. Ф. Туинстра и Дж. Кениг [45] показали, что спектр КР первого порядка кристаллического графита содержит единственную интенсивную однофононную полосу  $G$  (*graphite*) с центром при КР-сдвиге  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$  и полной шириной на полувысоте  $\sim 13 \text{ см}^{-1}$

(рис. 1 и 2). Они предположили, что эта полоса активируется двукратно вырожденной оптической колебательной модой симметрии  $E_{2g}$  в центре первой зоны Бриллюэна графита, отвечающей плоским колебаниям  $sp^2$ -связанных атомов углерода (рис. 2, врезка). Характеристики полосы  $G$  не зависят от энергии возбуждения (длины волны) лазера  $E_i$  ( $\lambda_i$ ).

В спектрах КР первого порядка дефектных и поликристаллических графитов, а также различных активированных углеродных материалов наряду с полосой  $G$  присутствуют полосы  $D$  (*disorder*) и  $D'$  (рис. 1 и 2) [2, 3, 26, 36, 39, 45, 51, 52]. В КР-спектрах большинства из них они присутствуют одновременно. В рамках твердотельного подхода к интерпретации природы полос  $D$  и  $D'$  полагают, что они активируются полностью симметричной («дыхательной») колебательной модой шестичленных ароматических колец  $A_{1g}$  (рис. 2, врезка), которая становится КР-активной в присутствии вблизи них структурных дефектов, нарушающих трансляционную симметрию углеродной сетки. В результате двухстадийного процесса активации (двойного резонанса) с участием структурного дефекта, которым может быть и край кристаллита, электроны совершают либо междолинные (полоса  $D$ ), либо внутримолекулярные (полоса  $D'$ ) переходы соответственно между состояниями около разных или одинаковых точек  $K$  ( $K'$ ) первой зоны Бриллюэна графита [39]. В дефектных и нанокристаллических графитах с упорядоченной укладкой углеродных слоев полосы  $D$  и  $D'$  имеют структуру (рис. 3, спектры 1 и 2) и поэтому не описываются отдельными лоренцианами [19, 28]. Отсутствие у этих полос структуры указывает на турбостратное строение несовершенных графитов, т.е. на вращательно-случайную укладку графеновых слоев вокруг оси  $C$ . Вследствие двухстадийности процесса активации полос  $D$  и  $D'$  их характеристики зависят от  $E_i$  ( $\lambda_i$ ) [34].

Показано [32], что собственные векторы основных КР-активных колебаний ароматических олигомеров (плоских наноразмерных  $sp^2$ -структур, которыми можно «выложить» графен) имеют ту же симметрию, что и КР-активные колебательные моды графита  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$ . Следовательно, такие ароматические олигомеры можно рассматривать как часть графеновой или графитовой решетки не только в структурном, но и в колебательном аспекте.

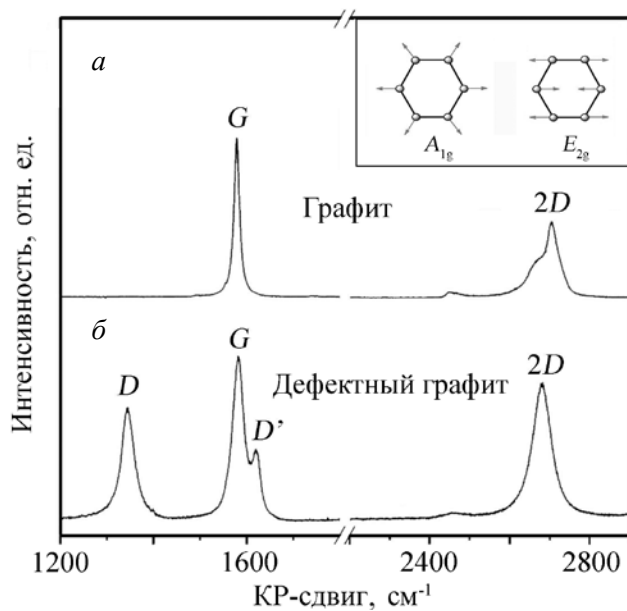


Рис. 2. Спектры КР кристаллического (а) и дефектного (б) графитов. На врезке представлены графические изображения  $A_{1g}$  и  $E_{2g}$  колебательных мод шестичленных ароматических колец графена.  $E_i = 2,18 \text{ eV}$

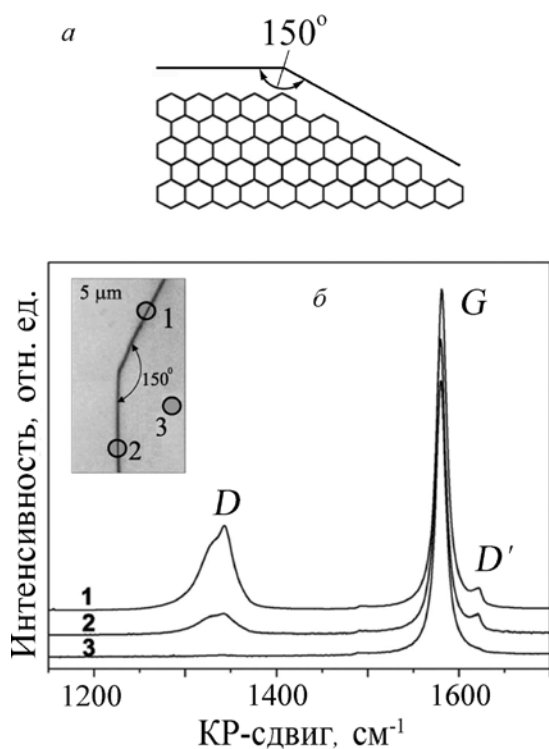


Рис. 3. Схематическое изображение (а) смежных зигзагообразных и седлообразных краев графена, сформированных путем его резки под углом  $150^\circ$ . Спектры КР (б) сотовидной углеродной сетки (верхнего слоя графита) при локализации луча лазера на ее седлообразном крае (1), зигзагообразном крае (2) и вдали от краев (3). На врезке кружочками отмечены позиции лазерного луча на углеродной сетке, в которых были записаны спектры КР с соответствующими номерами.  $E_l = 1,96$  эВ. При оформлении рисунка использованы данные из работы [10]

их характеристики [23–25, 40, 44]. Например, для оценки среднего латерального размера атомно-упорядоченных областей образца  $L_a$  широко используют отношение интенсивностей полос  $D$  и  $G$  [8, 18, 26, 45]. При этом используют отношение как пиковых  $I_D/I_G$ , так и интегральных  $A_D/A_G$  интенсивностей этих полос. В графитах при небольшом беспорядке (возмущении) углеродного остова правильней рассматривать отношение интегральных интенсивностей полос  $D$  и  $G$ , поскольку площадь под каждой из них представляет собой вероятность всего процесса активации с учетом квантовой неопределенности.

Ф. Туинстра и Дж. Кениг [45] исследовали КР-спектры некоторых поликристаллических графитов и установили, что в них отношение  $I_D/I_G$  обратно пропорционально  $L_a$ , определенной из спектра рентгеновской дифракции соответствующего образца. Д.С. Найт и У.В. Уайт [26] провели аналогичное исследование, но для большего числа поликристаллических графитов и, опираясь на его результаты, предложили следующее простое эмпирическое выражение для оценки среднего латерального размера кристаллитов графита:  $L_a$  (нм)  $\sim 4,4 \times (I_D/I_G)^{-1}$ . Однако из-за дисперсии  $I_D/I_G$  [34] это выражение пригодно для анализа только спектров КР поликристаллических графитов, записанных при той же энергии возбуждения лазера, что и в опытах Найта и Уайта, т.е. при  $E_l = 2,41$  эВ. Указанный недостаток, казалось, устранили Л.Г. Канкадо и соавт. [8], которые провели исследования рядов поликристаллических графитов методами рентгеновской дифракции и спектроскопии

Это означает, что в спектрах КР нанокристаллических графитов полосы  $G$  и  $D$  ( $D'$ ) активируются теми их колебаниями, которые при переходе к макроскопическому совершенному графиту преобразуются соответственно в  $E_{2g}$  и  $A_{1g}$  колебательные моды. Указанная «генеалогическая связь» между колебаниями ароматических олигомеров и колебательными модами совершенного графита, очевидно, и является причиной качественной схожести спектров КР поликристаллического графита и дефектного кристаллического графита [7, 25, 31, 39, 40, 42, 51]. А. Феррари и Дж. Робертсон [17] обратили внимание на то, что для активации полосы  $G$  в углеродсодержащем материале достаточно присутствие в нем кластеров и даже только пар  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. Они же отметили [17], что для активации полос  $D$  и  $D'$  не требуется упорядоченное расположение неискаженных шестичленных ароматических колец в олигомерах и нанографитах, для этого достаточно просто их наличие в этих структурах.

Для извлечения из спектров КР сотовидных структур  $sp^2$ -гибридизованного углерода и их производных с нанометрическими латеральными размерами информации об их строении используют разные

КР при различных значениях  $E_i(\lambda_i)$  и, проанализировав полученные данные, предложили для оценки  $L_a$  следующее выражение:

$$L_a \text{ (nm)} \sim (2,4 \times 10^{-10}) \times \lambda_i^4 \times (A_D/A_G)^{-1}. \quad (1)$$

В настоящее время это выражение используется многими специалистами для оценки размеров кристаллитов графита в углеродных материалах. Но в этом есть элемент риска, так как, согласно А. Феррари и Д.М. Баско [18], оно пригодно для анализа спектров поликристаллических образцов только с  $L_a > 2\text{--}3$  нм. Эти же авторы показали [18, 19], что при меньших длинах слоевой корреляции справедливо другое выражение:

$$L_a^2 \text{ (nm}^2\text{)} \sim (1,26 \times 10^{11}) \times \lambda_i^{-4} \times (A_D/A_G). \quad (2)$$

Как видим, в общем случае каждому экспериментальному значению  $A_D/A_G$  можно поставить в соответствие два разных значения  $L_a$ , и для выбора правильного из них нужна дополнительная, хотя бы качественная, информация о возможных латеральных размерах структурных элементов исследуемого материала. Следует также иметь в виду, что при малых длинах когерентности полосы  $G$  и  $D'$  сливаются. В таких ситуациях в выражениях (1) и (2) вместо отношения  $A_D/A_G$  фактически рассматривают отношение  $A_D/A_{G+D}$ .

О.А. Маслова и др. [33] и Дж. Рибейро-Соарес и др. [41] предложили принципиально новую процедуру определения  $L_a$  из спектров КР сотовидных структур  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода, которая, на их взгляд, лишена недостатков вышеописанных методик. Они предложили оценивать  $L_a$  по ширине недисперсионной полосы  $G$  ( $\Gamma_G$ ). Согласно данным Дж. Рибейро-Соареса и др. [41], значения  $L_a$  и  $\Gamma_G$  связаны между собой выражением

$$L_a \sim (l_c/2) \times \ln [A / (\Gamma_G - \Gamma_G(\infty))], \quad (3)$$

где  $l_c$  – длина когерентности оптических фононов, равная  $32 \pm 7$  нм,  $\Gamma_G$  – экспериментальная ширина полосы  $G$ ,  $\Gamma_G(\infty)$  – ширина полосы  $G$  в графене, равная  $15 \text{ см}^{-1}$ , значение эмпирического параметра  $A$  равно  $95 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ .

По данным контрольных экспериментов Дж. Рибейро-Соареса и др. [41] формула (3) дает правильное значение  $L_a$  для материалов, в которых средняя длина слоевой когерентности сотовидной структуры меньше длины когерентности оптических фононов ( $\sim 32$  нм), но больше  $\sim 2,8$  нм. Недостатком этого изящного выражения является то, что оно пока не подтверждено достаточным числом экспериментов, выполненных независимыми группами специалистов.

Электронные и другие свойства плоских сотовидных углеродных структур с нанометрическими латеральными размерами (нанографенов, графеновых нанолент) чувствительны к форме [21, 35] и химическому состоянию [5, 47] краев. По этой причине данные о геометрии краев таких структур крайне важны для правильного объяснения происхождения их особых квантовых качеств и поиска способов управления ими. Спектроскопия КР позволяет получить определенную информацию о форме краев сотовидных углеродных структур. Например, с ее помощью можно различить края зигзагообразной и креслообразной форм, а также оценить степень совершенства зигзагообразного края.

На рис. 3 представлены спектры КР для трех разных позиций лазерного пятна на куске сотовидной углеродной структуры (верхнего слоя графита) со смежными кресло- и зигзагообразными краями [10]. Пятна 1 и 2 охватывают соответственно креслообразный и зигзагообразный края этой структуры, а пятно 3 расположено вдали от обоих краев. Из рис. 3 видно, что в спектрах КР участков сетки под пятнами 1 и 2 присутствуют обе полосы, связанные со структурным беспорядком: полоса  $D$  при  $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$  и полоса  $D'$  при  $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ . Однако между ними есть одно заметное количественное отличие: полоса  $D$  в спектре участка под пятном 2 в четыре раза менее интенсивная, чем в спектре участка под пятном 1, при том, что полоса  $D'$  в спектрах обоих участков имеет приблизительно

одинаковую интенсивность. В спектре КР участка сетки под пятном 3 полосы  $D$  и  $D'$  отсутствуют, что указывает на совершенство углеродной сетки вдали от ее краев.

Физическая причина отличия спектров КР от участков сетки под лазерными пятнами 1 и 2 заключается в различии одномерных колебаний креслообразных и зигзагообразных краев. Волновой вектор колебаний зигзагообразного края не может соединить точки  $K$  и  $K'$  в первой зоне Бриллюэна [10]. По этой причине колебания таких краев, в отличие от колебаний краев креслообразной формы, не участвуют в двухступенчатых внутримолекулярных процессах комбинационного рассеяния и, следовательно, не вносят вклад в полосу  $D$ . В то же время колебания обоих рассматриваемых типов краев активны в двухступенчатых межмолекулярных процессах двойного комбинационного рассеяния, т.е. они оба вносят вклад в полосу  $D'$  [10]. Отметим, что в рамках вышеизложенных представлений присутствие в спектре КР зигзагообразного края слабоинтенсивной «запрещенной» полосы  $D$  следует понимать как следствие его неидеальности, которая может быть связана со структурными дефектами, которые частично открывают канал двухступенчатого внутримолекулярного процесса КР. Такое объяснение частичной активации полосы  $D$  около зигзагообразного края подтверждают и случайные вариации его относительной интенсивности в спектрах КР атомно-гладких краев разных графенов [10].

А. Экманн и др. [15] детально проанализировали спектры КР графитов, содержащих контролируемые количества дефектов различной природы, и показали, что отношение ин-

тенсивностей полос  $D$  и  $D'$  ( $I_D/I_{D'}$ ) чувствительно к природе доминирующего типа дефекта. Так, согласно их данным, значение  $I_D/I_{D'} \sim 13$  указывает на преобладание в образце дефектов  $sp^3$ -типа,  $\sim 7$  характерно для вакансий,  $\sim 3,5$  указывает на активацию рассматриваемых полос вблизи границ структурных элементов. П. Пуеч и др. [40] высказали предположение, что в некоторых сотовидных углеродных структурах, в которых  $I_D/I_{D'}$  всего  $\sim 1,5$ , полосы  $D$  и  $D'$  активируются на краях структурных элементов, имеющих петлеобразную конфигурацию  $\sigma$ -связей. Существование таких краевых связей подтверждено экспериментально [6, 40]. Их образование объясняют понижением энергии системы в результате устранения оборванных  $\sigma$ -связей на краях смежных углеродных слоев [40].

**Графит: спектр КР второго порядка.** В спектре КР кристаллического графита наряду с однофононной полосой  $G$  присутствует также интенсивная двухфононная полоса с максимумом при КР-сдвиге  $\sim 2700$   $cm^{-1}$ , которую в литературе именуют  $2D$  (или  $G'$ ) полосой [7, 14, 20, 24, 36, 39, 42]. Двухпиковый контур этой полосы (рис. 1, 2 и 4) обусловлен упорядоченной укладкой углеродных слоев вдоль оси  $C$  [9]. Указанное мнение согласуется, в том числе,

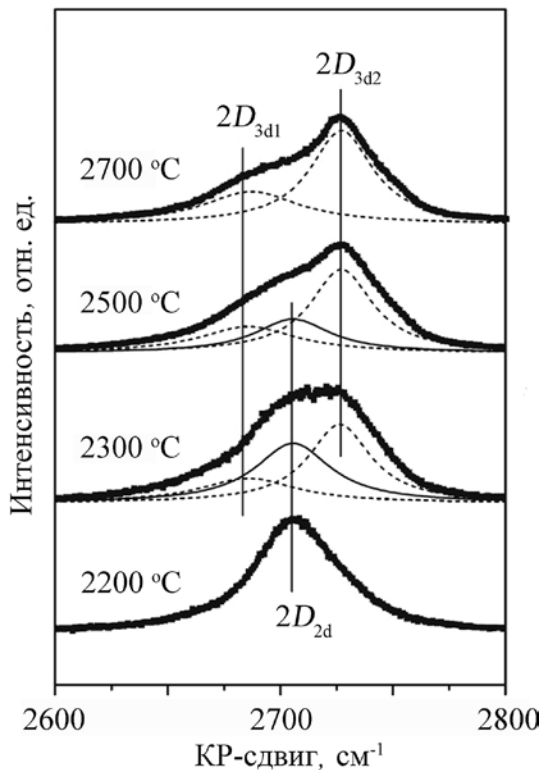


Рис. 4. Спектры КР второго порядка частично разупорядоченных образцов графита, отожженных при различных температурах, и их разложение на лоренцианы. По мере повышения температуры отжига полоса  $2D$  трансформируется от однопикового вида ( $2D_{2d}$ ), отвечающего двумерному (турбостратному) графиту, к двухпиковому виду ( $2D_{3d1}$  и  $2D_{3d2}$ ), отвечающему трехмерному (кристаллическому) графиту.  $E_1 = 2,41$  эВ. При оформлении рисунка использованы данные из работы [11]

с однопиковым контуром одноименной полосы в графене [20] и в турбостратном графите [28, 42]. Характеристики полосы  $2D$  зависят от  $E_i(\lambda_i)$  [7, 42].

Для реальных графитов характерны некоторые несовершенства структуры, в том числе наличие областей с турбостратной укладкой слоев. В таких образцах полоса  $2D$  содержит компоненты, отвечающие как турбостратному, так и трехмерно-упорядоченному графиту (рис. 4). Очевидно, отношение  $R = S_{3D}/(S_{3D} + S_{2D})$ , где  $S_{3D}$  – площадь двухпиковой компоненты полосы  $2D$ , отвечающей трехмерному графиту, а  $S_{2D}$  – площадь однопиковой компоненты этой полосы, отвечающей двумерному (турбостратному) графиту, можно рассматривать как меру несовершенства (разупорядоченности) графита. Л.Г. Канкадо и др. [11] вычислили значения  $R$  из спектров КР ряда несовершенных графитов и сравнили их со средними длинами межслоевой когерентности  $L_c$  и средними значениями постоянной графитовой решетки  $c$  в направлении, перпендикулярном к углеродным слоям, определенными из спектров рентгеновских дифракций соответствующих образцов.

Оказалось, что значения этих параметров связаны между собой простыми соотношениями:

$$L_c \text{ (нм)} = 10 + 10/(1,05 - R) \text{ и } c \text{ (нм)} = 0,682 - 0,011R.$$

Таким образом, спектроскопия КР пригодна не только для экспресс-оценки степени разупорядочения графитового материала, но может быть также использована для оценки средней толщины его структурного элемента и среднего значения межслоевого расстояния в этом элементе (равного  $c/2$ ).

**Графен: спектры КР первого и второго порядков.** Спектр КР идеального графена состоит из однофоновой полосы  $G$  и примерно в четыре раза более интенсивной двухфоновой полосы  $2D$  (рис. 1) [20, 31]. Обе полосы хорошо аппроксимируются отдельными лоренцианами. Полоса  $G$  недисперсионная, значение КР-сдвига ее максимума  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $2D$  дисперсионная, при  $E_i = 2,41 \text{ эВ}$  значение КР-сдвига ее максимума  $\sim 2704 \text{ см}^{-1}$  [20, 23, 38]

Спектр КР графена качественно схож с соответствующим спектром турбостратного графита [20, 42]. Тем не менее спектры этих двух углеродных структур можно различить по их количественным характеристикам. Так, ширина полосы  $2D$  в графене  $\sim 24 \text{ см}^{-1}$ , а в турбостратном графите она  $\sim 50 \text{ см}^{-1}$  [20, 28]. Кроме того, КР-сдвиг полосы  $2D$  в турбостратном графите на  $8\text{--}20 \text{ см}^{-1}$  больше, чем в графене [20, 23, 28]. Следует также отметить, что в спектре КР турбостратного графита часто присутствует слабоинтенсивная однофоновая полоса  $D$  [20], а отношение интенсивности полосы  $2D$  к интенсивности полосы  $G$  в спектре КР турбостратного графита в несколько раз меньше, чем в соответствующем спектре графена [28]. Очевидно, сходство спектров КР графена и турбостратного графита является прямым экспериментальным доказательством двумерности турбостратного графита.

Дефектные (и наноструктурированные) графен и графит имеют качественно схожие спектры КР [7, 24, 40, 42]. Средние длины слоевой когерентности структуры в дефектном графене можно оценить по тем же формулам (1–3), по которым оцениваются значения  $L_a$  в графите.

**Несколькослойные графены: спектры КР первого и второго порядков.** Уникальные квантовые свойства совершенного графена присущи и его стопкам (пачкам), содержащим до 8 слоев [37]. Причем эти свойства демонстрируют не только стопки с турбостратной укладкой слоев, но и стопки, в которых слои уложены упорядоченно, например, по типу Берналла (АВ-тип укладки). С учетом этого обстоятельства все такие слоистые структуры в литературе называют несколькослойными графенами. Повышенный интерес к этим структурам объясняется еще и тем, что некоторые из них обладают квантовыми качествами, не присущими графену [29]. Очевидно, объяснение новых нетривиальных физических свойств несколькослойных графенов должно опираться на надежные знания об их строении, в том числе о количестве слоев, типе их укладки и форме краев. Спектры

КР нескольких слоёных графенов чувствительны ко всем указанным характеристикам рассматриваемых структур, а существующие методики анализа спектров КР позволяют относительно просто их определить.

Параметры однофононной полосы  $G$  спектра КР нескольких слоёного графена слабо чувствительны к его строению, так же, как в графене, они не зависят от энергии возбуждения лазера, а контур полосы хорошо аппроксимируется единственным лоренцианом с центром при  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$  [20, 31, 42, 46]. Двухфононная полоса  $2D$  в нескольких слоёном графене демонстрирует существенно иные свойства: она не аппроксимируется отдельным лоренцианом, ее характеристики зависят от энергии возбуждения лазера и чувствительны к числу слоёв и типу их укладки [20, 31, 42, 46]. Например, в двухслойном графене с АВ-типом упаковки слоёв ее

можно представить в виде суммы четырех лоренцианов (рис. 5), каждый из которых связан с одним из четырех возможных процессов двухфононного комбинационного рассеяния [20, 38, 46]. Согласно результатам теоретического анализа зонной структуры трехслойного графена с АВ-типом упаковки слоёв, в его спектре КР полоса  $2D$  должна содержать уже 15 лоренцианов [38]. При большем числе слоёв ожидаемое число компонент рассматриваемой полосы будет еще больше. Однако их реально наблюдаемое число, как правило, меньше ожидаемого из теории, в том числе из-за вырождения определенных зон и наложения некоторых из компонент. По этой причине в трех- и четырехслойном графенах полосу  $2D$  удается хорошо аппроксимировать соответственно шестью и восемью лоренцианами [31, 46], имеющими разные интенсивности, но одинаковую ширину, равную  $24 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5). В нескольких слоёных графенах с турбостратной упаковкой слоёв полоса  $2D$ , так же как и в турбостратных графитах, не имеет структуры. Таким образом, анализ структуры полосы  $2D$  позволяет четко отличить графен от нескольких слоёных графенов, различить несколько слоёные графены с турбостратной и упорядоченной укладкой слоёв и определить число слоёв в последних.

**Оксид графена: спектры КР первого и второго порядков.** В завершение обзора, опираясь на изложенные в предыдущих его разделах сведения о природе компонент и методах анализа спектров КР сотовидных  $\text{sp}^2$ -углеродных структур, рассмотрим спектр КР пленочной структуры оксида графена (ОГ).

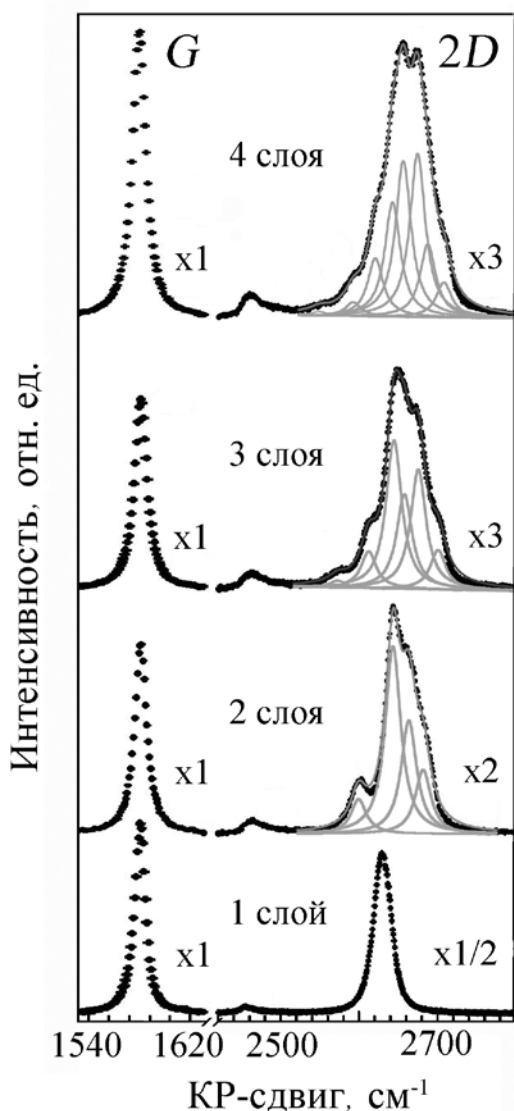


Рис. 5. Экспериментальные  $G$  и  $2D$  полосы спектров КР одно- и нескольких слоёных графенов (точечные линии) и аппроксимация  $2D$  полос лоренцианами (серые линии). Сплошные линии – суммы всех компонент разложения полосы  $2D$ .  $E_1 = 1,96 \text{ эВ}$ . При оформлении рисунка использованы данные из работы [46]



Водные суспензии ОГ были получены нами по модифицированной методике Хаммера [22] с учетом многолетнего опыта работ сотрудников Института химии ДВО РАН по синтезу кислородсодержащих соединений графита [4, 48–50]. Пленочные структуры ОГ были приготовлены путем нанесения на кремниевые подложки его водной суспензии, последующего отжима и сушки осевшего вещества на воздухе при  $\sim 70^\circ\text{C}$ . При этих условиях на поверхности подложки формируется пленочная структура ОГ с толщиной от 200 до 400 нм. Спектры КР пленок ОГ были записаны на конфокальном приборе Alpha 500 (фирма Witec, ФРГ) с использованием энергии возбуждения (длины волны) лазера  $E_1 = 2,34\text{ эВ}$  ( $\lambda_1 = 531,8\text{ нм}$ ).

Спектр КР первого порядка пленки ОГ наблюдается в интервале от  $\sim 800$  до  $\sim 2100\text{ см}^{-1}$  и содержит два интенсивных не полностью разрешенных максимума (рис. 6). Он хорошо аппроксимируется суммой трех лоренцианов:  $G$ ,  $D$  и  $D'$  (рис. 6). Еще несколько слабоинтенсивных частично разрешенных максимумов – обертонов основного спектра наблюдаются при значениях КР-сдвига от  $\sim 2100$  до  $\sim 3600\text{ см}^{-1}$  (рис. 6, врезка). Этот спектр хорошо аппроксимируется суммой лоренцианов  $2D$ ,  $(D+G)$  и  $2G$  (рис. 6, врезка).

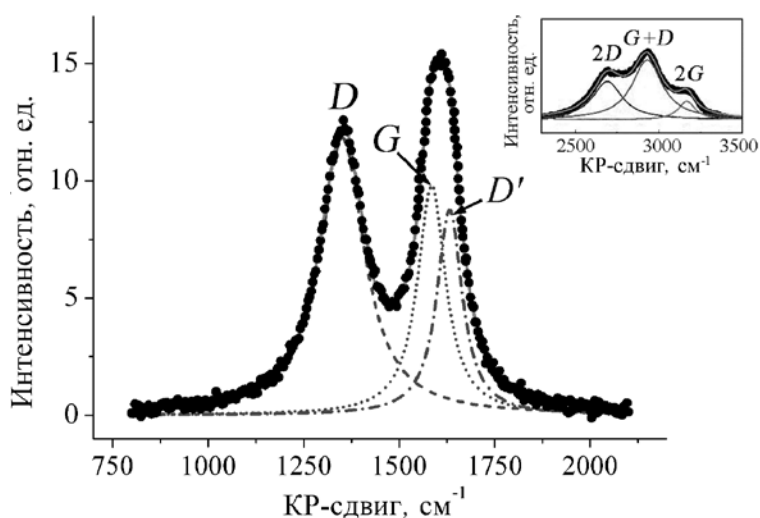


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния пленки ОГ (точки) и его разложение на лоренцианы  $G$ ,  $D$  и  $D'$ . На врезке представлен спектр обертонов ОГ и его разложение на лоренцианы  $2D$ ,  $D+G$  и  $2G$ . Сплошные линии – суммы всех компонент разложения спектров.  $E_1 = 2,34\text{ эВ}$

Полная ширина на полувысоте и КР-сдвиг однофононной полосы  $G$  в спектре КР пленки ОГ равны  $89$  и  $1585\text{ см}^{-1}$  соответственно (рис. 6). Значение КР-сдвига позволяет рассматривать эту полосу как аналог одноименной полосы в кристаллическом графите [45]. Ее присутствие в спектре пленки ОГ указывает на наличие в нем, по меньшей мере, кластеров неокисленных  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. Заметное отличие ширины и КР-сдвига полосы  $G$  в спектрах КР пленки ОГ и кристаллического графита можно объяснить малой длиной слоевой когерентности структуры в первом из них. К примеру, в спектре КР активированных углеродных волокон, структурными блоками которых являются нанографиты с  $L_a \sim 3\text{ нм}$ , полоса  $G$  при той же энергии возбуждения лазера, что и в рассматриваемых опытах, наблюдается при  $\sim 1590\text{ см}^{-1}$  и имеет полную ширину на полувысоте  $\sim 82\text{ см}^{-1}$  [3].

Присутствие в спектре КР пленки ОГ интенсивной полосы  $D$  свидетельствует, с одной стороны, о большом содержании дефектов в образце, с другой стороны, – о наличии в нем олигомеров шестичленных ароматических колец углерода. Иными словами, в пленке ОГ имеются неокисленные участки (« $sp^2$ -островки») углеродного остова (рис. 7),

соседствующие со структурными дефектами, которыми могут быть и границы этих участков. Возможность описания полос  $D$  и  $D'$  отдельными лоренцианами говорит в пользу преимущественно турбостратного строения пачек (доменов), состоящих из нескольких неокисленных участков. Этот вывод согласуется и с данными рентгеновской дифракции пленки ОГ [2].

В спектре КР рассматриваемой пленки ОГ  $I_D/I_{D'} < 3,5$ . Следовательно, «дефектные» полосы  $D$  и  $D'$  активируются преимущественно вблизи границ неокисленных участков углеродного остова [15]. Поэтому среднюю длину слоевой когерентности структуры в пленке ОГ можно отождествить со средним латеральным размером « $sp^2$ -островков», т.е. с  $L_a$ . Поскольку границы раздела фаз « $sp^2$ -островков» в смежных слоях углерода расположены относительно друг друга случайным образом, то вероятность формирования между ними петлеобразных конфигураций  $\sigma$ -связей, очевидно, будет незначительной. Указанное обстоятельство наводит на мысль, что причиной малого значения  $I_D/I_{D'}$  ( $\sim 1,3$ ) в спектре КР пленки ОГ являются не эти краевые связи. Более правдоподобным выглядит предположение, что оно обусловлено наличием на границах « $sp^2$ -островков» множества изломов (трещин), часть из которых имеет участки зигзагообразной формы. Такие края, как было

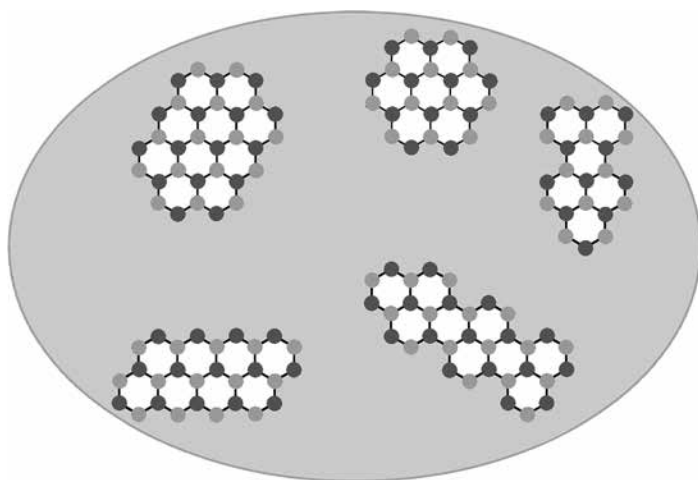


Рис. 7. Схематическое изображение « $sp^2$ -островков» в пленке ОГ. Точки и серый фон отвечают атомам углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и областям матричного (окисленного)  $sp^3$ -углерода соответственно. Атомы углерода разных подрешеток графена окрашены в различные оттенки серого

установлено экспериментально [10], не участвуют в активации полосы  $D$ , а активируют только полосу  $D'$ . В контексте обсуждаемой проблемы уместно отметить, что в активированных углеродных волокнах, структурными элементами которых являются нанографиты, значение  $I_D/I_{D'}$  также небольшое ( $\sim 1,6$ ) [3]. Согласно данным ЭПР и магнитной восприимчивости, структурным элементам этих материалов присущи аномально большие значения плотности состояний на уровне Ферми, что является характерным признаком зигзагообразных краев совоидных углеродных структур [35].

Большие ширины однофононных полос  $G$ ,  $D$  и  $D'$  в спектре КР пленки ОГ указывают на малые латеральные размеры « $sp^2$ -островков». Действительно, при малых длинах слоевой когерентности структуры зондирующий свет рассеивается фонами с немного разными энергиями из-за его дисперсии в области  $k$ -пространства, определяемой квантовой неопределенностью волнового вектора [36]. Чем меньше размеры образца, тем больше размер области дисперсии света в  $k$ -пространстве, а значит, больше и ширины однофононных полос КР.

В изученной пленке ОГ  $A_D/A_{G+D'} = 0,9$ . Согласно формулам (1) и (2) этому значению отношения отвечают  $L_a = 18,3$  и  $1$  нм соответственно. Значение  $L_a$ , определенное по формуле (3), т.е. по полной ширине на полувысоте полосы  $G$ , равно  $4,1$  нм. Из всех указанных значений  $L_a$  только то, которое было определено по формуле (1), приемлемо близко к значению  $L_a \sim 17,2$  нм, найденному из спектра рентгеновской дифракции пленки ОГ [2]. Тем не менее, как видим, все найденные значения  $L_a$  находятся в нанометрическом интервале длин.

Спектральные положения обертонов  $2D$  и  $2G$  отвечают приблизительно удвоенным КР-сдвигам полос  $D$  и  $G$  (рис. 6). Схожие обертоны наблюдаются в спектрах КР и других сотовидных  $sp^2$ -углеродных структур [13, 30, 51]. Для их активации не нужны структурные дефекты. В графене и турбостратных графитах они не имеют структуры [19, 28] и хорошо аппроксимируются лоренцианами. Поэтому возможность хорошей аппроксимации обертонов  $2D$  и  $2G$ , используя для их описания отдельные лоренцианы (рис. 6, врезка), можно рассматривать как аргумент в пользу преимущественно турбостратного строения неокисленных доменов пленки ОГ. Заметим, что такое объяснение однородности обертонов  $2D$  и  $2G$  совпадает с предложенным ранее объяснением однородности полос  $D$  и  $D'$ .

В образцах малых размеров при активации спектра обертонов КР возможны и новые явления. Так, если в большом образце требование сохранения волнового вектора исключает возможность рассеяния света на частоте, равной сумме частот двух максимумов плотности колебательных состояний, то в образце малого размера такое рассеяние может реализоваться из-за большого объема области  $k$ -пространства, определяемого квантовой неопределенностью длины волнового вектора. Именно этим обстоятельством можно объяснить присутствие в спектре ОГ обертона  $D+G$ , положение которого отвечает приблизительно сумме КР-сдвигов полос  $D$  и  $G$ . Причины больших ширин обертонов и полос основного спектра ОГ одни и те же.

## Заключение

Спектры комбинационного рассеяния света чувствительны к структурной организации сотовидных структур  $sp^2$ -гибридизированного углерода. По их качественным и количественным характеристикам можно идентифицировать графен, несколькослойный графен, графит, а также различить их совершенные и дефектные, в том числе турбостратные модификации. В несовершенных образцах по отношению интенсивностей графитовой полосы  $G$  и индуцированной дефектами полосы  $D$  можно оценить среднюю длину слоевой когерентности структуры (латеральные размеры кристаллитов), а по отношению интенсивностей индуцированных дефектами полос  $D$  и  $D'$  можно определить доминирующий в образце тип структурного дефекта. Зависимость интенсивности полосы  $D$  от атомной структуры края позволяет различить края зигзагообразной и креслообразной формы, а также оценить степень дефектности зигзагообразного края.

Относительные объемы трехмерных и двухмерных (турбостратных) модификаций графита, сосуществующих в несовершенном образце, можно определить по их вкладам в двухфононную полосу  $2D$  спектра КР второго порядка. Знание соотношения объемов указанных модификаций несовершенного графита позволяет оценить среднюю толщину его структурного элемента и среднее значение межслоевого расстояния в этом элементе. Компьютерный анализ структуры полосы  $2D$  позволяет отличить графен от несколькослойных графенов с АВ-типом укладки слоев, различить несколькослойные графены с турбостратной и упорядоченной укладкой слоев, а также определить число слоев в последних.

Приложение некоторых из изложенных в статье знаний о природе компонент и о методах анализа спектров КР сотовидных структур  $sp^2$ -гибридизированного углерода к спектру КР пленочной структуры ОГ позволило доказать наличие в нем неокисленных областей (доменов) углеродного остова с нанометрическими размерами и турбостратной

укладкой слоев. Малое значение отношения интенсивностей «дефектных» полос  $D$  и  $D'$  в пленке ОГ позволяет предположить наличие на границах неокисленных доменов изломов (трещин), имеющих непренебрежимую долю участков зигзагообразной формы. Анализ спектров КР второго порядка (обертонов) пленки ОГ свидетельствует, что в них КР-активные электроны неокисленных областей вовлечены одновременно в процессы КР-рассеяния, ответственные за активацию как  $G$ , так и  $D$  полос.

Приведенные в обзоре данные демонстрируют информативность спектроскопии КР применительно к изучению различных аспектов строения и свойств сотовидных структур  $sp^2$ -гибридизованного углерода. Тем не менее следует отметить, что сегодня тренды выявлены только для однотипных рядов таких образцов, а общий подход к интерпретации спектров КР всех разновидностей подобных структур пока не выработан. Чтобы двигаться дальше в этой перспективной области углеродной науки, нужна, в том числе, более точная теория комбинационного рассеяния света в сотовидных углеродных структурах  $sp^2$ -гибридизованного углерода, учитывающая возмущения третьего и даже четвертого порядков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зиятдинов А.М. Нанографиты, их соединения и пленочные структуры // Изв. АН. Серия: Химия. 2015. Т. 64, № 1. С. 1–14. DOI: 10.1007/s11172-015-0812-у.
2. Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. Оксид графена и его термически восстановленные наноструктурированные производные: получение и комплексное исследование свойств // ЖНХ. 2020. Т. 65, № 1. С. 131–144. DOI: 10.1134/S0036023620010210.
3. Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. Структура, электронное строение и магнитные свойства мультислойных графеновых нанокластеров и их изменения под влиянием адсорбированных молекул // Изв. АН. Серия: Химия. 2017. Т. 66, № 5. С. 837–848. DOI: 10.1007/s11172-017-1816-6.
4. Николенко Ю.М., Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Зиятдинов А.М. Исследования кислород- и кислород-фторсодержащих соединений, синтезированных на основе графита, методом рентгеноэлектронной спектроскопии // ЖНХ. 1996. Т. 41, № 5. С. 747–753.
5. Николенко Ю.М., Зиятдинов А.М. Синтез и исследование нанографитов с химически модифицированными краями // ЖНХ. 2012. Т. 57, № 11. С. 1528–1534.
6. Allouche H., Monthieux M. Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes. Pt II: Texture and structure // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1265–1278. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.12.023.
7. Bokobza L., Bruneel J.-L., Couzi M. Raman spectroscopy as a tool for the analysis of carbon-based materials (highly oriented pyrolytic graphite, multilayer graphene and multiwall carbon nanotubes) and of some of their elastomeric composites // Vib. Spectrosc. 2014. Vol. 74. P. 57–63. DOI: 10.1016/j.vibspec.2014.07.009.
8. 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, article number 163106. DOI: 10.1063/1.2196057.
9. Cancado L.G., Reina A., Kong J., Dresselhaus M.S. Geometrical approach for the study of  $G'$  band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, article number 245408. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.245408.
10. Cancado L.G., Pimenta M.A., Neves B.R.A., Dantas M.S.S., Jorio A. Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93, article number 247401. DOI: 10.1039/b613962k.
11. Cancado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Speziali N.L., Jorio A., Pimenta M.A. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy // Carbon. 2008. Vol. 46. P. 272–275. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.11.015.
12. Dai L. Carbon nanotechnology: Recent developments in chemistry, physics, materials science and device applications. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier, 2006. 750 p.
13. Diez-Betru X., Alvarez-Garcia S., Botas C., Alvarez P., Sanchez-Marcos J., Prieto C., Menendez R., Andres A. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films // J. Mater. Chem. C. 2013. Vol. 1. P. 6905–6912. DOI: 10.1039/c3tc31124d.
14. Dresselhaus M.S., Jorio A., Hofmann M., Dresselhaus G., Saito R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy // Nano Lett. 2010. Vol. 10. P. 953–973. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.247401.
15. Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R., Novoselov K.S., Casiraghi C. Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy // Nano Lett. 2012. Vol. 12. P. 3925–3930. DOI: 10.1021/nl300901a.
16. Enoki T., Ando T. Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Pub., 2013. 476 p.

17. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61, N 20. P. 14095–14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
18. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // *Nature Nanotech.* 2013. Vol. 8. P. 235–246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46.
19. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid St. Commun.* 2007. Vol. 143. P. 47–57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
20. Ferrari A.C., Meyer J., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K., Roth S., Geim A. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97, article number 187401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
21. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar localized states at zigzag graphite edge // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. Vol. 65. P. 1920–1926. DOI: 10.1143/JPSJ.65.1920.
22. Hummers Jr.W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, N 6. P. 1339. DOI: 10.121/ja01539a017.
23. Jorio A. Raman spectroscopy in graphene based systems: prototypes for nanoscience and nanometrology // *ISRN Nanotechnology*. 2012. Vol. 2012, article ID 234216. DOI: 10.5402/2012/234216.
24. Jorio A., Dresselhaus M.S., Saito R., Dresselhaus G. Raman spectroscopy in graphene related systems. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011. 368 p.
25. Jorio A., Souza Filho A.G. Raman studies of carbon nanostructures // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2016. Vol. 46. P. 357–382. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070115-032140.
26. Knight D.S., White W.B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy // *J. Mater. Res.* 1989. Vol. 4, N 2. P. 385–393. DOI: 10.1557/JMR.1989.0385.
27. Krueger A. Carbon materials and nanotechnology. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons, 2010. 490 p.
28. Lespade P., Marchand A., Couzi M., Cruet F. Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman // *Carbon*. 1984. Vol. 22. P. 375–385. DOI: 10.1016/0008-6223(84)90009-5.
29. Lu X., Stepanov P., Yang W., Xie M., Aamir M.A., Das I., Urgell C., Watanabe K., Taniguchi T., Zhang G., Bachtold A., MacDonald A.H., Efetov D.K. // Superconductors, orbital magnets and correlated states in magic-angle bilayer graphene // *Nature*. 2019. Vol. 574. P. 653–657. DOI: 10.1038/s41586-019-1695-0.
30. Ma B., Rodriguez R.D., Ruban A., Pavlov S., Sheremet E. The correlation between electrical conductivity and second-order Raman modes of laser-reduced graphene oxide // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 19. P. 10125–10134. DOI: 10.1039/C9CP00093C.
31. Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy in graphene // *Phys. Rep.* 2009. Vol. 473. P. 51–87. DOI: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
32. Mapelli C., Castiglioni C., Zerbi G., Mullen K. Common force field for graphite and polycyclic aromatic hydrocarbons // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60, N 18. P. 12710–12725. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.12710.
33. Maslova O.A., Ammar M.R., Guimbretiere G., Rouzaud J.-N., Simon P. Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 2012. Vol. 86, article number 134205. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.134205.
34. Mernagh T.P., Cooney R.P., Johnson R.A. Raman spectra of graphon carbon black // *Carbon*. 1984. Vol. 22. P. 39–42. DOI: 10.1016/0008-6223(84)90130-1.
35. 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. P. 17954–17961. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.17954.
36. Nemanich R.J., Solin S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // *Phys. Rev. B*. 1979. Vol. 20. P. 392–401. DOI: 10.1103/PhysRevB.20.392.
37. Orlita M., Faugeras C., Plochocka P., Martinez G., Maude D.K., Barra A.-L., Sprinkle M., Berger C., de Heer W.A., Potemski M. Approaching the Dirac point in high-mobility multilayer epitaxial graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101, article number 267601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.267601.
38. Park J.S., Reina A., Saito R., Kong J., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.  $G'$  band Raman spectra of single, double and triple layer graphene // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 1303–1310. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.01.009.
39. Pimenta M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 1276–1290. DOI: 10.1039/b613962k.
40. Puech P., Mariem Kandara M., Paredes G., Moulin L., Weiss-Hortala E., Kundu A., Ratel-Ramond N., Plewa J.-M., Pellenq R., Monthieux M. Analyzing the Raman spectra of graphenic carbon materials from kerogens to nanotubes: What type of information can be extracted from defect bands? // *C-Journal of Carbon Research*. 2019. Vol. 5. P. 69–88. DOI: 10.3390/c5040069.
41. Ribeiro-Soares J., Oliveros M.E., Garin C., David M.V., Martins L.G.P., Almeida C.A., Martins-Ferreira E.H., Takai K., Enoki T., Magalhaes-Paniago R., Malachias A., Jorio A., Archanjo B.S., Achet C.A., Cancado L.G. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy // *Carbon*. 2015. Vol. 95. P. 646–652. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.020.
42. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. // Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes // *Adv. Phys.* 2011. Vol. 60, N 3. P. 413–550. DOI: 10.1080/00018732.2011.582251.
43. Smith E., Dent G. Modern Raman spectroscopy. A practical approach. Chichester, England: John Wiley and Sons, 2005. 210 p.

44. Trusovas R., Raciukaitis G., Niaura G., Barkauskas J., Valušis G., Pauliukaite R. Recent advances in laser utilization in the chemical modification of graphene oxide and its applications // *Adv. Optical Mater.* 2016. Vol. 4. P. 37–65. DOI: 10.1002/adom.201500469.
45. Tuinstra F., Koenig J. Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, N 3. P. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
46. Zhao W., Tan P., Zhang J., Liu J. Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82, article number 245423. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.245423.
47. Ziatdinov M., Lim H., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T., Kim Y. Chemically induced topological zero mode at graphene armchair edges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 5145–5154. DOI: 10.1039/c6cp08352h.
48. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G. Graphite intercalation by nitric acid: conduction ESR and theoretical studies // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 261, N 3. P. 439–448. DOI: 10.1016/S0301-0104(00)00190-7.
49. 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, N 2. P. 253–258. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91034-Y.
50. Ziatdinov A.M., Zelenskii Yu.V., Uminskii A.A., Ippolitov E.G. Synthesis and investigation of intercalated oxygen-containing graphite compounds // *Zhurn. Neorgan. Khimii.* 1985. Vol. 30, N 7. P. 1658–1664.
51. 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. DOI: 10.1039/c7cp03423g.
52. Ziatdinov A.M. The structure and properties of graphene oxide films and their changes under high-temperature reduction in inert atmosphere // *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5, N 12, Pt 3. P. 26183–26189. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.051.