

УДК 546.26

**СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОХОРНОВ
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ГИПЕРТЕРМИИ****О.А. Гурова^{1,2}, Л.В. Омелянчук³, Т.Д. Дубатолова³, Е.И. Антохин⁴, В.С. Елисеев⁴,
И.В. Юшина¹, А.В. Окотруб^{1,2}**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: gurova@niic.nsc.ru; spectrum@niic.nsc.ru

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия*³*Институт молекулярной и клеточной биологии СО РАН, Новосибирск, Россия*⁴*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила 29 декабря 2016 г.**С доработки — 12 января 2017 г.*

Однослойные углеродные каркасные наночастицы — нанохорны (УНХ) — синтезированы двумя методами — электродуговым и электронным испарением графита в инертной атмосфере. На основе данных электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света выявлены различия структур материалов, полученных разными методами. С помощью фотоэлектронной (РФЭС) и рентгеновской (NEXAFS) спектроскопии рассмотрено изменение химической структуры поверхности УНХ при их окислении. Обнаружено, что окисление приводит к разрушению агломератов УНХ и слабо воздействует на структуру графеновых сеток. Однако этих изменений достаточно для увеличения поглощения инфракрасного излучения дисперсией нанохорнов в воде. Показано, что эффективность нагревания дисперсии УНХ лазером с длиной волны $\lambda = 808$ нм зависит от метода синтеза и химической модификации наночастиц, что делает потенциально возможным их использование для локальной гипертермии клеток живых организмов в терапии онкологических заболеваний.

DOI: 10.15372/JSC20170619

Ключевые слова: углеродные нанохорны, РФЭС, NEXAFS, водные суспензии, спектроскопия оптической плотности поглощения, гипертермические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наноматериалы (фуллерены, наноалмазы, нанотрубки) используют в биохимических и медицинских целях для разработки новых технологий для обнаружения, мониторинга и лечения заболеваний [1—4]. Наночастицы из углерода не отторгаются организмами, могут быть легко усвоены клетками и выступать в качестве средств доставки лекарственных препаратов, нуклеиновых кислот и агентов визуализации [5—7]. Их уникальные оптические, тепловые и химические свойства дают возможность спроектировать несколько диагностических и терапевтических функций в одну гибридную наноконструкцию [8, 9].

Одним из видов углеродных наноструктур являются нанохорны (нанорожки) — структуры, состоящие из однослойных трубчатых графеновых слоев, имеющих высокую дефектность. Такие наноструктуры ранее получали в саже, при синтезе электродуговым испарением графита [10, 11] и методом лазерной абляции графита в инертной атмосфере [12, 13]. Недавно нами

был предложен метод синтеза нанохорнов электронным пучком с использованием ускорителя в качестве источника энергии для испарения графита [14]. Такой метод позволяет получать углеродные нанохорны без необходимости дальнейшей очистки от побочных продуктов.

Одной из возможностей применения углеродных наноматериалов в биомедицине является метод гипертермии [15]. Этот процесс заключается в воздействии повышением температуры на здоровые и опухолевые ткани (температура свыше 39 °С, вплоть до 44 °С). Гипертермия опухолевых клеток ведет к их разрушению, при этом здоровые клетки почти не затрагиваются [16, 17]. Локальная гипертермия используется для нагревания небольшой части тела или органа облучением инфракрасным и терагерцовым излучением. Сфокусированный пучок излучения локально повышает температуру в области концентрации наночастиц, способных поглощать данное излучение. В результате, при повышении температуры происходит уничтожение атипичных клеток, избегая повреждения здоровой окружающей ткани. Одним из способов локализации процесса гипертермии является применение наноматериалов, таких как однослойные и многослойные углеродные нанотрубки [18, 19], графен [20], наностержни золота [21] и наночастицы оксида железа [22]. Такие наночастицы способны эффективно поглощать и преобразовывать прозрачное для биологических тканей ближнее инфракрасное излучение в тепло, необходимое для локального разогрева больного органа [23, 24].

Таким образом, создание дисперсий нанохорнов для гипертермических применений является актуальной задачей. В данной работе проведено исследование изменения физических и химических свойств углеродных нанохорнов в зависимости от метода синтеза и химической модификации поверхности с целью приготовления устойчивой водной дисперсии. Методы просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии оптического поглощения и комбинационного рассеяния света, рентгеноэлектронной спектроскопии и спектроскопии тонкой структуры краев поглощения были применены для исследования структуры и состава нанохорнов, синтезированных разными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанохорнов. Нанохорны были получены методом электродугового синтеза на установке, описанной в [10, 11]. Установка представляет собой охлаждаемую водой реакционную камеру из нержавеющей стали объемом ~150 л со сменными графитовыми электродами, передвигаемыми манипулятором; вакуумную систему; газорегулирующую аппаратуру; источник питания постоянного тока мощностью ~30 кВт и масс-спектрометр МХ-7304 для контроля газовой среды в процессе синтеза. При одновременном испарении семи графитовых электродов диаметром 6 мм в электрической дуге в стандартных условиях синтеза, таких как давление гелия ~10⁴ Па, ток ~1200 А, на холодных стенках камеры образуются углеродные наноматериалы, включая нанохорны. Образец обозначен **CNH-1**.

Другой образец нанохорнов был синтезирован методом испарения графитовой мишени электронным пучком в ИЯФ СО РАН [14]. Для синтеза использовали промышленный ускоритель марки ЭЛВ-6 с выпуском сфокусированного электронного пучка в атмосферу, энергия электронов составляла 1,4 МэВ, ток 50 мА. Мощность электронного пучка была достаточна для испарения графита со скоростью 100 г/ч. Над испаряемым графитом создавали поток транспортирующего газа — аргона. Образовавшийся поток аэрозоля с нанохорнами транспортировал наноматериал к месту сбора на фильтре (**CNH-2**).

Углеродные наноматериалы нерастворимы в большинстве органических и водных растворителей, и поэтому поверхность нанохорнов модифицировали для дальнейших исследований. Для этого образец **CNH-1** окисляли раствором азотной кислоты (3М) при температуре 70 °С в течение 1 ч [25]. После окисления образец промывали до нейтрального рН и высушивали в муфельной печи 10 ч при температуре 100 °С (**oxCNH-1**).

Суспензии с образцами нанохорнов получали в дистиллированной воде путем диспергирования с помощью ультразвукового щупа "Волна-Л" в течение 2 мин. Используемая мощность УЗ-щупа 230 Вт. Полученные суспензии устойчивы в течение нескольких недель.

Характеризация УНХ. Структуру всех образцов нанохорнов изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL-2010, с разрешением $1,4 \text{ \AA}$ по решетке и $1,8 \text{ \AA}$ по точкам.

Анализ удельной поверхности всех образцов проводили на приборе Сорбтометр М. Удельную поверхность нанохорнов определяли по методу адсорбции—десорбции стандартного газа азота при определенных условиях. Использованное количество образца составляло 10 мг.

Идентификацию функциональных групп на поверхности углеродных наноструктур исследовали с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии на ИК Фурье спектрометре IFS-85 Bruker. Спектр образца регистрировали в области $400\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$ в режиме поглощения в таблетке KBr. Образцом для сравнения являлась чистая таблетка KBr.

Исследование структурных особенностей образцов нанохорнов проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектр был зарегистрирован в геометрии обратного рассеяния на КР-спектрометре Triplemate (Spex). Использовали лазер Ar^+ с длиной волны возбуждения 488 нм. Спектр снимали с поверхности полученных образцов в нескольких точках в диапазоне $1000\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$.

Спектры РФЭС и ближней тонкой структуры рентгеновского края поглощения (NEXAFS — Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) исследуемых образцов измеряли на Российско-Германском канале Берлинского центра синхротронного излучения (BESSYII) с использованием экспериментальной станции MUSTANG. РФЭС спектры были собраны с использованием полусферического анализатора VG CLAM-4. Общий спектр РФЭС, а также линии $\text{C}1s$ и $\text{O}1s$ были измерены с использованием монохроматизированного синхротронного излучения при 800 эВ.

Спектр оптической плотности поглощения водной суспензии разной концентрации в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см регистрировали на спектрофотометре UV-3101 PC (Shimadzu). В качестве сравнительного образца использовали воду. Спектр регистрировали в диапазоне от 190 до 1400 нм. Исследования термических свойств образцов проводили путем облучения их лазером с длиной волны 808 нм. Используемая мощность составляла 500 мВт. Углеродную суспензию в воде помещали в стеклянную кювету размером $0,3 \times 4$ см. Изменения температуры при облучении фиксировали с помощью погружения термопары (хромель—алюмель) в кювету с исследуемой суспензией.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Морфологию исходных и модифицированных углеродных нанохорнов исследовали с помощью ПЭМ (рис. 1). Полученные различными методами углеродные нанохорны представляют рогообразные наноструктуры, агломерированные в наночастицы. Средний диаметр таких наночастиц для образца CNH-1 составляет 60, для образца CNH-2 — 65 нм. После окисления в растворе азотной кислоты размер наночастиц немного уменьшился, что можно связать с увеличением кислородсодержащих групп на их поверхности. Так, средний размер oxCNH-1 составил

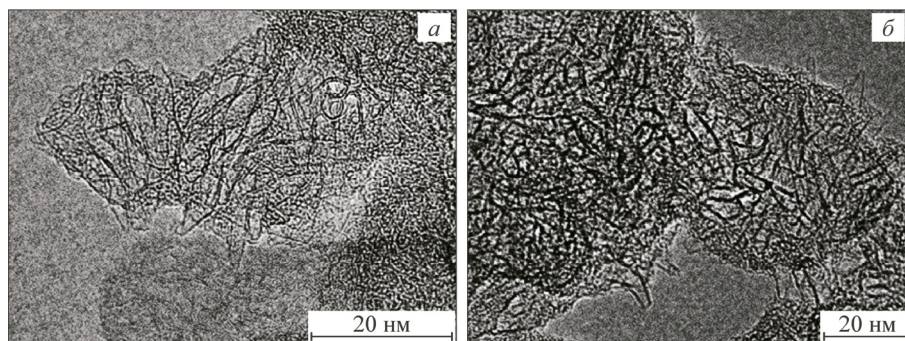


Рис. 1. ПЭМ-изображения образцов нанохорнов, полученных CNH-1 — электрохимическим (а) и CNH-2 — электронным испарением графита (б)

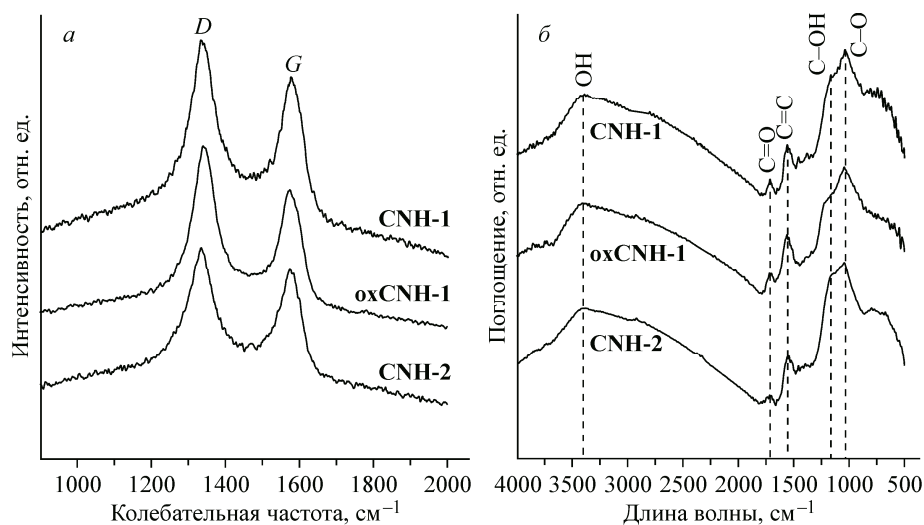


Рис. 2. Спектры КР (а) и ИК (б) образцов: **CNH-1** — образец, синтезированный электродуговым испарением; **oxCNH-1** — образец, синтезированный электродуговым испарением, окисленный в HNO_3 (3М); **CNH-2** — образец, синтезированный испарением электронным пучком

52 нм. Удельная поверхность образцов **CNH-1**, **oxCNH-1** и **CNH-2** составила 230, 443 и 115 $\text{m}^2/\text{г}$ соответственно.

Спектры КР образцов нанохорнов представлены на рис. 2, а. На спектре представлены *D*- (1350 см^{-1}) и *G*- (1580 см^{-1}) моды, характерные для углеродных наноматериалов. *G*-мода соответствует тангенциальным колебаниям атомов графитовой сетки. *D*-мода указывает на дефектные состояния углерода, отличные от графитового [26, 27]. Соотношение $I(D)/I(G)$, используемое для определения дефектности образца, составило 1,1, 1,2 и 1,1 для **CNH-1**, **oxCNH-1** и **CNH-2** соответственно. Соотношение интенсивностей показывает, что образцы, синтезированные разными методами, имеют схожую дефектность. Окисление частично влияет на образец, увеличивая дефектность, что может быть связано с уменьшением размеров агрегатов наночастиц, о чем свидетельствуют данные ПЭМ, представленные выше.

По данным ИК спектроскопии был идентифицирован функциональный состав поверхности нанохорнов. На представленных спектрах (см. рис. 2, б) показано, что все образцы УНХ имеют схожие функциональные группы. Широкая полоса при 3400 см^{-1} говорит о наличии в образцах колебаний O—H гидроксильных групп и адсорбированной воды. Полосы поглощения при 1720 и 1560 см^{-1} относятся к колебаниям C=O карбонильных групп и колебаниям графитовой сетки (C=C) соответственно. Присутствие полосы на 1030 см^{-1} относится к колебаниям C—O карбоксильных групп на поверхности нанохорнов [28]. Еще одна полоса при 1170 см^{-1} говорит о наличии колебаний, отвечающих гидроксильной группе [29]. По спектрам видно, что после окисления интенсивность полосы уменьшается. Это может свидетельствовать об уменьшении кислорода в образце. Такое изменение может быть связано с тем, что при окислении образуются сначала карбоксильные группы (COOH), а при нагревании происходит декарбоксилирование с выделением углекислого газа.

Обзорные спектры РФЭС всех образцов показали наличие углерода и кислорода. Спектры $\text{C}1s$ были разложены на четыре компоненты (рис. 3, а). Максимум при 284,5 эВ отвечает sp^2 -гибридизованному состоянию углерода. Максимум на 286,2 эВ может относиться к C—O—C и гидроксильным (C—OH) связям, максимумы на 288,8 и 290,2 эВ могут быть отнесены к группам C=O и COOH . Максимумы на 291—292,2 эВ относятся к $\pi-\pi^*$ взаимодействию [30—32]. Спектры $\text{O}1s$ были разложены на три компоненты (см. рис. 3, б). Максимум при 532,5 эВ относится к группам C=O . Максимумы на 531,1 и 534,6 эВ относят к группам COOH и C—OH или C—O—C соответственно [33—35]. Посчитанное из площадей пиков процентное содержание

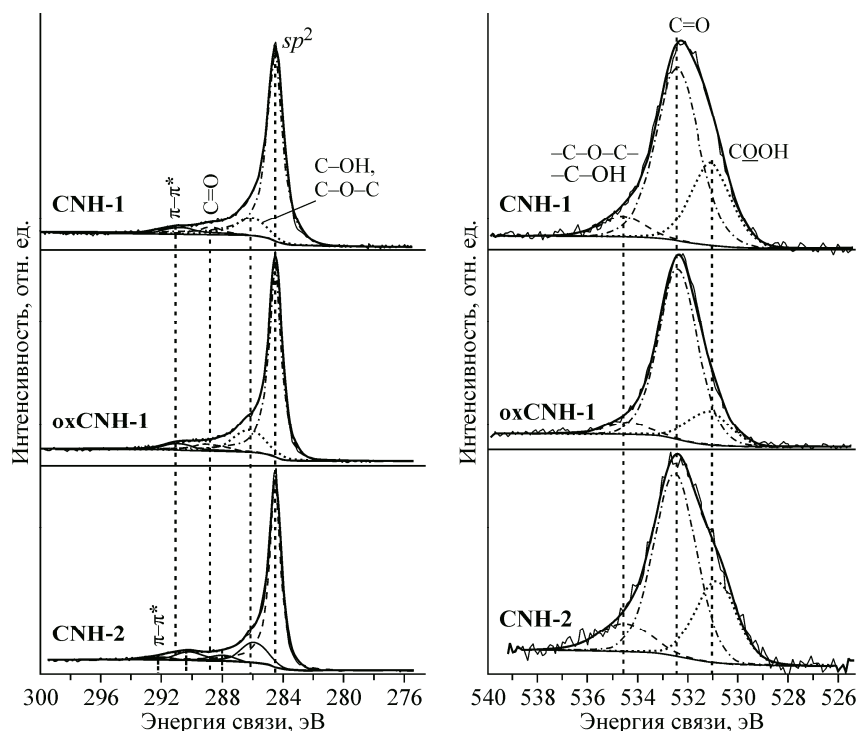


Рис. 3. РФЭ спектры $C1s$ (а) и $O1s$ (б) нанохорнов: **CNH-1** — образец, синтезированный электродуговым испарением; **oxCNH-1** — образец, синтезированный электродуговым испарением, окисленный в HNO_3 (3M); **CNH-2** — образец, синтезированный испарением электронным пучком

кислорода по обзорному спектру показало, что после окисления его количество уменьшилось с 7,4 до 5,3 %. В спектре $C1s$ полуширина компоненты образца **CNH-1**, отвечающая sp^2 -гибридизованному состоянию углерода, после окисления становится на 0,3 эВ уже полуширины исходного образца, что может говорить об удалении примеси аморфного углерода при реакции с азотной кислотой [25]. При синтезе нанохорнов методом испарения электронного пучка процентное содержание кислорода в образце по обзорному спектру составило в 2,7 раза меньше по сравнению с образцом, синтезированным методом дугового разряда. Такое различие может быть связано с условиями синтеза и отсутствием аморфной компоненты.

Более подробное исследование образцов проводили с помощью ближней тонкой структуры рентгеновского СК-края поглощения (NEXAFS) (рис. 4). Спектры сравнивались со спектрами эталонных материалов: НОPG, PE CVD — синтезированной алмазной пленки и оксида графита, полученного методом Хаммерса, приведенных в литературе [33, 35]. В приведенных спектрах наблюдается три особенности: максимумы на 285,3 и 292,7 эВ,

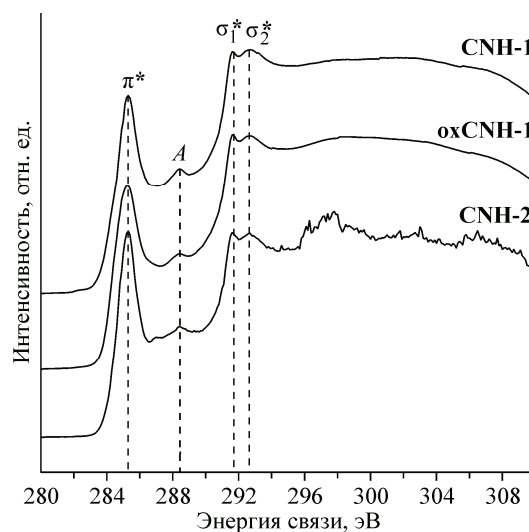


Рис. 4. NEXAFS-спектры СК-края образцов нанохорнов: **CNH-1** — образец, синтезированный электродуговым испарением; **oxCNH-1** — образец, синтезированный электродуговым испарением, окисленный в HNO_3 (3M); **CNH-2** — образец, синтезированный испарением электронным пучком

Значения оптической плотности и коэффициента поглощения образцов нанохорнов по данным спектров оптического поглощения

Образец	Концентрация суспензий, мкг/мл	Оптическая плотность, отн. ед.	$\varepsilon \cdot 10^3, \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{м})$ (808 нм)	$Q \cdot 10^{-3}, \text{ Дж}$
oxCNH-1	30	0,6260	2,08	18,09
CNH-1	30	0,4877	1,63	15,87
CNH-2	30	0,2871	0,96	14,54
Вода	10^6	0,0546	$5,46 \cdot 10^{-6}$	12,10

отвечающие π^* и σ^* (σ_1^* и σ_2^*) резонансам углеродной составляющей соответственно, и максимум на 288,4 эВ (обозначенный на спектре *A*), относящейся к кислородосодержащим (C=O) группам, содержащимся в образцах. По узким пикам π^* и σ_1^* можно сказать, что структура всех образцов хорошо графитизирована. Интенсивность максимума *A* после окисления уменьшается, что свидетельствует о том, что количество кислорода во всем объеме образца уменьшилось. Это согласуется с данными ИК спектроскопии (см. таблицу).

По спектрам оптической плотности поглощения исследовали зависимость поглощаемого водными суспензиями образцов света от длины волны. Из спектров, представленных на рис. 5, *a*, показано, что суспензии с образцами нанохорнов имеют максимумы поглощения между 200 и 300 нм. Эти полосы возникают из-за возбуждения поверхностного плазмонного резонанса, что и отвечает за возникновение широкого пика поглощения в этой области [36]. После окисления исходного образца в растворе азотной кислоты поглощение увеличивается в 1,3 раза по сравнению с исходным образцом. Такой эффект может быть связан с уменьшением размера агломератов УНХ и степенью графитизации их поверхности. По спектрам оптической плотности рассчитан коэффициент поглощения на длине волны 808 нм. Значения оптической плотности и коэффициентов поглощения представлены в таблице.

Нагревание водных суспензий исходных и модифицированных образцов нанохорнов проводили с целью исследования поглощения инфракрасного излучения данными материалами. На рис. 5, *б* представлена зависимость температуры от времени нагревания. Образцы имели одинаковую концентрацию 30 мкг/мл. Наличие углеродных нанохорнов приводит к тому, что суспензии нагреваются сильнее, чем чистая вода. Кривые нагревания выходят на плато при различных значениях температуры. Показано, что образец **oxCNH-1** нагревается быстрее других,

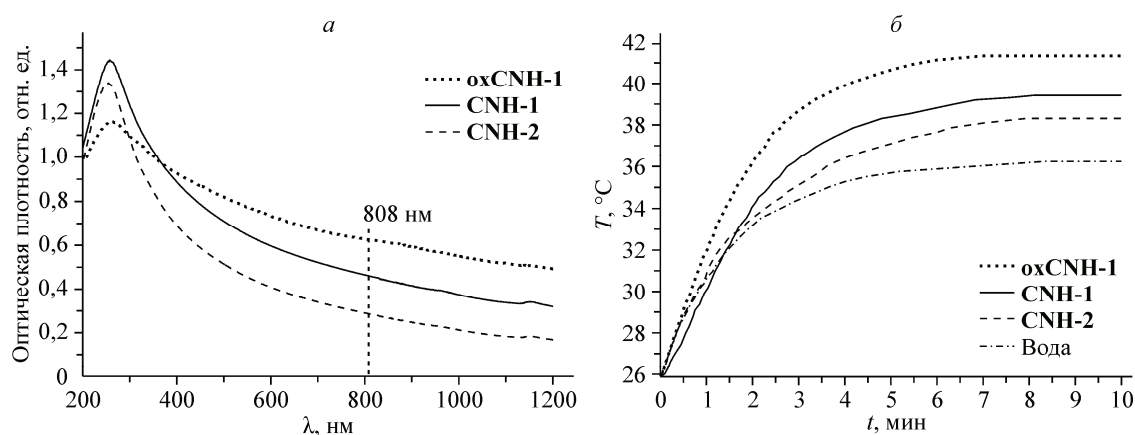


Рис. 5. Спектры оптической плотности поглощения (*a*) и график скорости нагревания водных суспензий (*б*) образцов нанохорнов: **CNH-1** — образец, синтезированный электродуговым испарением; **oxCNH-1** — образец, синтезированный электродуговым испарением, окисленный в HNO_3 (3М); **CNH-2** — образец, синтезированный испарением электронным пучком. Концентрация суспензий нанохорнов 30 мкг/мл

Рис. 6. Зависимость количества теплоты, необходимое для нагрева суспензии нанохорнов в воде от оптической плотности

что согласуется с результатами оптического поглощения, представленными выше. По экспериментальным данным зависимости температуры от времени рассчитано количество теплоты, необходимое для нагревания суспензий разных образцов нанохорнов в воде (см. таблицу). На рис. 6 показано, что коэффициент оптического поглощения на длине волны 808 нм практически линейно соотносится с количеством теплоты. Зависимость количества теплоты от оптической плотности выражается линейным уравнением:

$$Q = (10,05 \pm 1,09)D + (11,49 \pm 0,46).$$

Небольшое отклонение от зависимости образца **oxCNH-1** связано с отличием его электронного строения от других образцов в результате окисления.

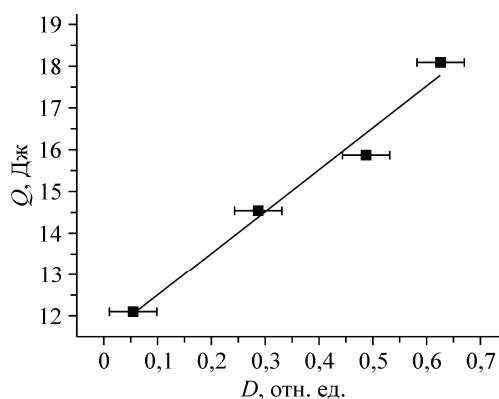
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанохорны, полученные методами электродугового и электронного испарения графита, имеют различие в размерах, а суспензии, полученные на их основе, имеют разную оптическую плотность. По данным КРС и РФЭС показано, что окисление приводит к увеличению дефектности образцов, что может быть связано с уменьшением размера агломератов и частичным окислением поверхности. В результате окисления удельная поверхность образца, синтезированного электродуговым методом, увеличивается почти в 2 раза. По данным ИК спектроскопии и рентгеновского поглощения показано, что обработка образца нанохорнов в азотной кислоте приводит к удалению примеси пиролитического аморфного углерода. Исследования методом NEXAFS показали, что образцы имеют довольно совершенную графеновую структуру. Наименее дефектную графеновую сетку имеет образец, синтезированный с использованием электронного пучка. В данной работе показано, что метод синтеза углеродных нанохорнов и модификация их поверхности влияют на гипертермические свойства образцов, а именно, на их величину оптического поглощения и скорость нагревания суспензии при облучении инфракрасным излучением.

Авторы выражают благодарность С.И. Кожемяченко за данные по КР спектроскопии, Н.И. Алфёровой за данные по ИК спектроскопии и Берлинскому центру материалов и энергии им. Гельмгольца за возможность проведения измерений в Российско-Германской лаборатории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hong G., Diao S., Antaris A.L., Dai H. // Chem. Rev. – 2015. – **115**. – P. 10816.
2. Bakry R., Vallant R.M., Najam-ul-Haq M., Rainer M., Szabo Z., Huck C.W., Bonn G.K. // Internat. J. Nanomedicine. – 2007. – **2**. – P. 639.
3. Perevedentseva E., Lin Y.C., Jani M., Cheng C.L. // Nanomedicine. – 2013. – **8**. – P. 2041.
4. Eatemadi A., Daraee H., Karimkhanloo H., Kouhi., Zarghami N., Akbarzadeh A., Abasi M., Hanifehpour Y., Joo S.W. // Nanoscale Res. Lett. – 2014. – **9**. – P. 393.
5. Chakrabarti M., Kiseleva R., Vertegel A., Ray S.K. // J. Nanosci. Nanotechn. – 2015. – **15**. – P. 5501.
6. Yang X., Ebrahimi A., Li J., Cui Q. // Internat. J. Nanomedicine. – 2014. – **9**. – P. 77.
7. Amenta V., Aschberger K. // WIREs Nanomed Nanobiotechnol. – 2015. – **7**. – P. 371.
8. Xiao Jing W., Zhuang L. // Chinese Sci. Bull. – 2012. – **57**. – P. 167.
9. Bhattacharya K., Mukherjee S.P., Gallud A., Burkert S.C., Bistarelli S., Bellucci S., Bottini M., Star A., Fadeel B. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2016. – **12**. – P. 333.
10. Окотруб А.В., Шевцов Ю.В., Насонова Л.И., Сняков Д.Е., Чувиллин А.Л., Гутаковский А.К., Мазалов Л.Н. // Неорган. материалы. – 1996. – **32**, № 8. – С. 974.



11. *Okotrub A.V., Shevцов Ю.В., Насонова Л.И., Синяков Д.Е., Новосельцев О.А., Трубин С.В., Кравченко В.С., Мазалов Л.Н.* // Приборы и техника эксперимента. – 1995. – **38**, № 1. – С. 193.
12. *Karousis N., Suarez-Martinez I., Ewels C.P., Tagmatarchis N.* // Chem. Rev. – 2016. – **116**. – P. 4850.
13. *Azami T., Kasuya D., Yoshitake T., Kubo Y., Yudasaka M., Ichihashi T., Iijima S.* // Carbon. – 2007. – **45**. – P. 1364.
14. *Shimizu H., Sawada Y., Ohta H., Kuksanov N., Okotrub A., Antokhin E., Tolochko B., Eliseev V., Klimenko A.* // Patent WO 2012073700. – 07.06.2012.
15. *Verma J., Lal S., Noorden C.J.V.* // Internat. J. Nanomedicine. – 2014. – **9**. – P. 2863.
16. *DeWitt M.R., Pekkanen A.M., Robertson J., Rylander C.G., Nichole Rylander M.* // J. Biomechanical Engineering. – 2014. – **136**. – P. 021003-1.
17. *Chatterjee D.K., Diagaradjane P., Krishnan S.* // Therapeutic Delivery. – 2011. – **2**. – P. 1001.
18. *Huang N., Wang H., Zhao J., Lui H., Korbelik M., Zeng H.* // Lasers in Surgery and Medicine. – 2010. – **42**. – P. 638.
19. *Burlaka A., Lukin S., Prylutska S., Remeniak O., Prylutskiy Yu., Shuba M., Maksimenko S., Ritter U., Scharff P.* // Experimental Oncology. – 2010. – **32**. – P. 48.
20. *Sasikala A.R.K., Thoms R.G., Unnithan A.R., Saravanakumar B., Jeong Y., Jeong Y.Y., Park C.H., Kim C.S.* // Scientific Rep. – 2016. – **6**. – P. 20543.
21. *Dickerson E.B., Dreaden E.C., Huang X., El-Sayed I.H., Chu H., Pushpanketh S., McDonald J.F., El-Sayed M.A.* // Cancer Lett. – 2008. – **269**. – P. 57.
22. *Espinosa A., Corato R.D., Kolosnjaj-Tabi J., Flaud P., Pellegrino T., Wilhelm C.* // ASC Nano. – 2016. – **10**. – P. 2436.
23. *Giustini A.J., Petryk A.A., Cassim S.M., Tate J.A., Baker I., Hoopes P.J.* // Nano Life. – 2010. – **1**. – P. 17.
24. *Cherukuri P., Glazer E.S., Curley S.A.* // Drug. Dev. Rev. – 2010. – **62**. – P. 339.
25. *Datsyuk V. et. al.* // Carbon. – 2008. – **46**. – P. 833.
26. *Peña-Álvarez M., del Corro E., Langa F., Baonza V.G., Taravillo M.* // RSC Adv. – 2016. – **1**. – P. 89.
27. *Dresselhaus M.S., Jorio A., Saito R.* // Annu. Rev. Condens. Matter Phys. – 2010. – **1**. – P. 89.
28. *Misra A., Tyagi P.K., Rai P., Misra D.S.* // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2007. – **7**. – P. 1820.
29. *Shlyahova E.V., Bulusheva L.G., Kanygin M.A., Plyusnin P.E., Kovalenko K.A., Senkovskiy B.V., Okotrub A.V.* // Phys. Status Solidi Basic Res. – 2014. – **251**. – P. 2607.
30. *Wepasnick K.A., Smith B.A., Bitter J.L., Fairbrother D.H.* // Analytical and Bioanalytical Chem. – 2010. – **396**. – P. 1003.
31. *Speranza G., Minati L., Anderle M.* // Appl. Phys. – 2007. – **102**. – P. 043504.
32. *Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Asanov I.P., Fonseca A., Nagy J.B.* // Phys. Chem. – 2001. – **105**. – P. 4853.
33. *Fedoseeva Yu.V., Pozdnyakov G.A., Okotrub A.V., Kanygin M.A., Nastaushev Yu.V., Vilkov O.Y., Bulusheva L.G.* // Appl. Surf. Sci. – 2016. – **385**. – P. 464.
34. *Mazov I., Kuznetsov V.L., Simonova I.A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Anikeeva O.B.* // Appl. Surf. Sci. – 2012. – **258**. – P. 6272.
35. *Бржезинская М.М., Байтингер Е.М., Беленков Е.А., Свирская Л.М.* // Физика твердого тела. – 2013. – **55**, № 4. – С.779.
36. *Yu J., Grossiord N., Koning C.E., Loos J.* // Carbon. – 2007. – **45**. – P. 618.