

12,13

Изменение химического состояния и концентрации железа в углеродных нанотрубках, полученных методом CVD и подвергнутых импульсному ионному облучению

© П.М. Корусенко¹, С.Н. Несов¹, В.В. Болотов¹, С.Н. Поворознюк^{1,2},
А.И. Пушкарев³, Е.В. Князев¹

¹ Омский научный центр СО РАН,
Омск, Россия

² Омский государственный технический университет,
Омск, Россия

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия

E-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

(Поступила в Редакцию 29 марта 2017 г.)

С использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и энергодисперсионного анализа получены данные о распределении железа в азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубках (N-МУНТ), изменении его химического состояния и концентрации при различных режимах облучения импульсным ионным пучком. Показано, что облучение N-МУНТ с плотностью энергии 0.5 J/cm^2 способствует формированию на их боковых поверхностях структур размером 2–10 nm, состоящих из металлического железа, инкапсулированного в углеродную оболочку. Повышение плотности энергии до $1\text{--}1.5 \text{ J/cm}^2$ приводит к существенному удалению кластеров железа из вершин углеродных нанотрубок и снижению количества железа в объеме слоя N-МУНТ.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 15-42-04308-р_сибирь_a, 16-08-00763 а).

DOI: 10.21883/FTT.2017.10.44974.102

1. Введение

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) являются предметом интенсивных исследований в связи с их уникальной электронной структурой, электрическими и механическими свойствами [1]. Известно [2,3], что при синтезе УНТ методом CVD (chemical vapor deposition) в качестве катализатора роста часто применяются переходные металлы (Fe, Co, Ni). При этом частицы катализатора, встроенные в структуру УНТ, взаимодействуют со стенками нанотрубок и могут значительно влиять на электронную структуру и свойства нанотрубок. В частности, в [4] показано, что транспорт электронов из частиц катализатора в УНТ повышает адсорбцию кислородсодержащих групп на их поверхности. Встроенные в структуру УНТ частицы катализатора могут изменять активность углеродных слоев нанотрубок в различных окислительных реакциях, что может быть перспективно для применения в гетерогенном катализе [5]. Кроме того, углеродная оболочка защищает железосодержащие наночастицы от окисления, предотвращает спонтанную агломерацию и изменение их свойств [5–7]. С другой стороны, во многих случаях наличие частиц металлического катализатора в УНТ является нежелательным [8,9]. Имеется большое число работ, направленных на удаление металлических частиц с использованием методов мокрой химии (например, кислотной обработки в $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$) или термической обработки в инертных

средах [10–12]. Высокотемпературный отжиг в инертных средах является более предпочтительным видом обработки, так как позволяет существенно снизить концентрацию металлического катализатора в УНТ до значений $< 0.01 \text{ wt.}\%$, не нарушая структуру внешних стенок УНТ [13–15].

Широкие возможности для модифицирования свойств многостенных УНТ (МУНТ) возникают при использовании импульсного ионного пучка высокой удельной мощности [16,17]. За счет введения большого количества энергии ($> 10^7 \text{ W/cm}^2$) за время действия импульса ($\sim 120 \text{ ns}$) возникают высокие градиенты температуры и давления, способные изменять морфологию и воздействовать на электронную структуру материала, а также формировать новые структурно-фазовые состояния. На настоящий момент в литературе отсутствуют данные по влиянию импульсного ионного облучения на концентрацию и химическое состояние железа в МУНТ.

Целью настоящей работы является исследование изменения электронной и атомной структуры наночастиц железа, инкапсулированных в азотсодержащие МУНТ (N-МУНТ), а также концентрации железа после воздействия импульсного ионного пучка наносекундной длительности при различной плотности энергии воздействия. В работе использовались методы просвечивающей микроскопии (ПЭМ), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и энергодисперсионный анализ (ЭДА).

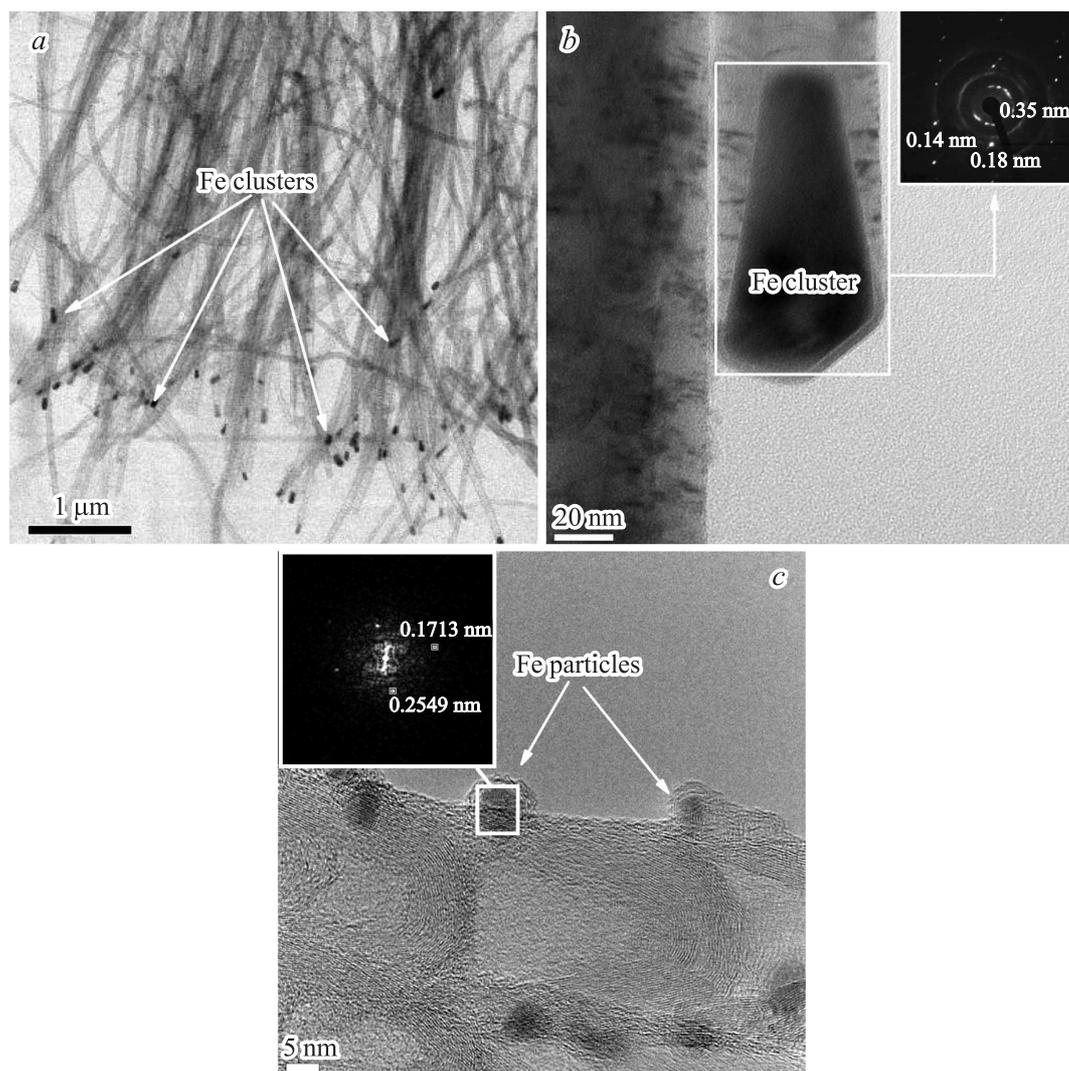


Рис. 1. ПЭМ-изображения исходных N-МУНТ с различным расположением железосодержащего катализатора. *a* — общий вид (в режиме сканирования), *b* — кластеры катализатора в вершинах нанотрубок, *c* — частицы железа на боковых поверхностях нанотрубок.

2. Эксперимент

Слой N-МУНТ формировались методом CVD при пиролизе смеси ацетилонитрила и ферроцена (100:1) на подложках из кремниевых пластин с оксидным слоем толщиной ~ 100 нм. Пиролиз осуществлялся при температуре 800°C в потоке аргона (150 ml/min). Синтез исходных слоев углеродных нанотрубок продолжался в течение 15 min. Толщина слоя N-МУНТ составляла ~ 11 μm . Средний диаметр исходных углеродных нанотрубок составляет ~ 30 – 50 нм, а суммарная толщина стенок ~ 10 нм.

Облучение слоев ориентированных N-МУНТ проводилось импульсным ионным пучком на ускорителе ТЕМП-4М [18] (в Томском политехническом университете) со следующими параметрами: состав пучка H^+ — 15%, C^+ — 85%, энергия 250 keV, длительности импульса 120 ns, плотность энергии 0.5, 1 и 1.5 J/cm^2 , количество

импульсов 1. Расчетное значение проективного пробега протонов и ионов углерода в слое N-МУНТ для данных параметров облучения составляет ~ 23 и ~ 5 μm соответственно [17].

Морфология и структурное состояние исходных и облученных слоев N-МУНТ изучались с использованием ПЭМ на микроскопе JEOL JEM 2100. Исследование химического состояния и концентрации железа в N-МУНТ осуществлялось с применением поверхностно-чувствительного метода РФЭС, реализованного на аналитическом комплексе Kratos Axis Ultra DLD. Измерения проводились в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов в измерительной камере не выше $\sim 10^{-9}$ Торр. Для возбуждения рентгеновских спектров применялось монохроматизированное $\text{AlK}\alpha$ -излучение ($h\nu = 1487$ eV). Спектры фотоэмиссии O 1s-, Fe 2p- и Fe 3p-электронов записывались с использованием полусферического анализатора в режиме с фиксированной

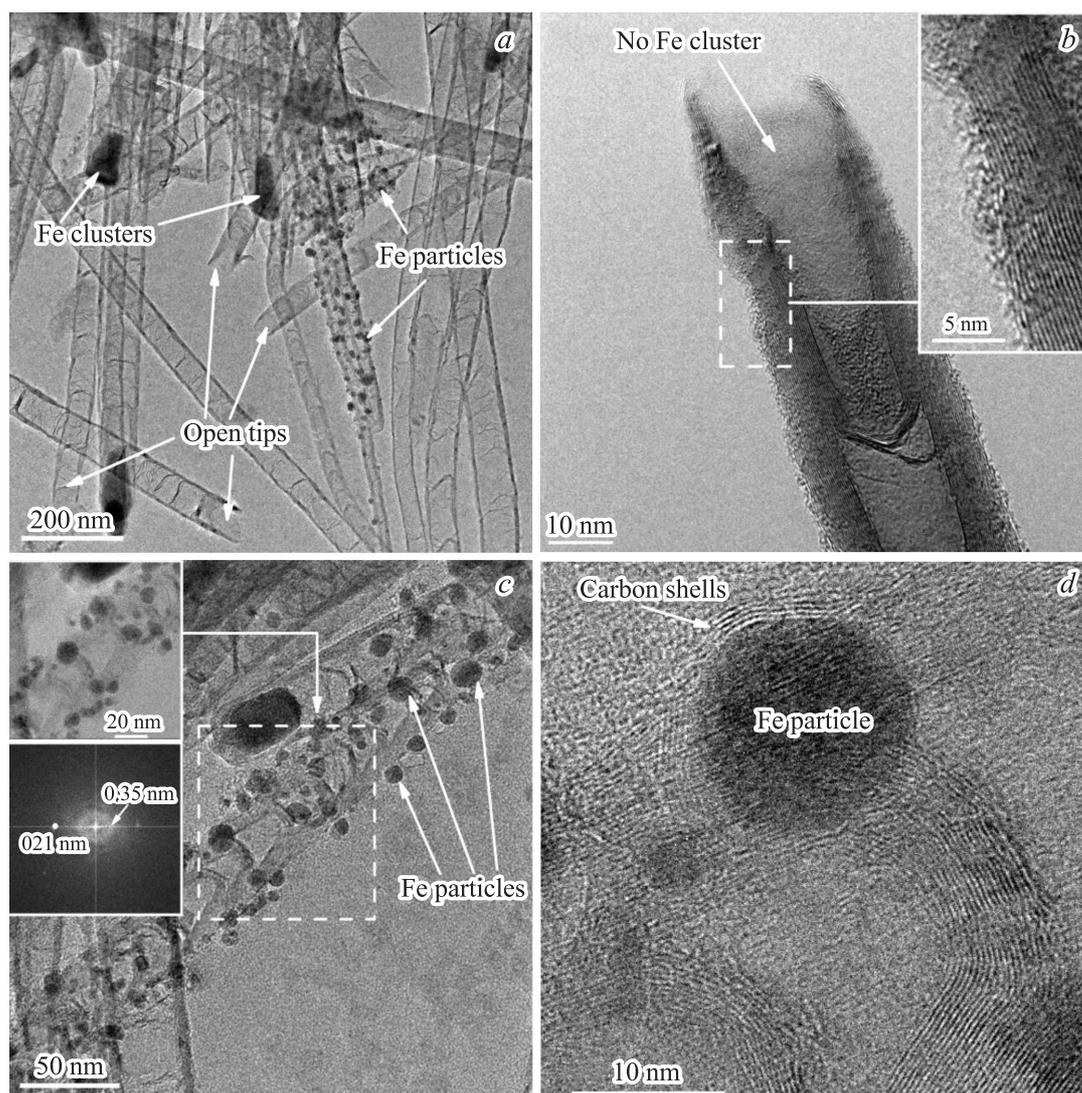


Рис. 2. ПЭМ-изображения N-МУНТ после облучения импульсным ионным пучком с 0.5 J/cm^2 . *a* — нанотрубки с открытыми концами и с частицами катализатора на боковых поверхностях, *b* — индивидуальная N-МУНТ (на вставке выделенная область с высоким разрешением), *c* — N-МУНТ с частицами катализатора на боковых поверхностях (на вставке электронная микродифракция с выделенного участка), *d* — инкапсулированная частица железа в графитовой оболочке на боковой поверхности нанотрубки.

энергией пропускания 40 eV (для $\text{Fe } 2p$, $\text{O } 1s$) и 160 eV (для $\text{Fe } 3p$). Аппроксимация линии $\text{Fe } 2p_{1/2}$ была проведена с использованием функции Doniach-Sunjić с коэффициентом асимметрии, равным 0.07 . Аппроксимация линии $\text{O } 1s$ была проведена с использованием комбинации функций Лоренца и Гаусса. Согласно расчетам авторов [19], глубина выхода фотоэлектронов с уровней $\text{Fe } 2p$ и $\text{Fe } 3p$ при возбуждении с $h\nu = 1487 \text{ eV}$ составляет ~ 2 и $\sim 6 \text{ nm}$ соответственно.

Количественный элементный состав слоев N-МУНТ определялся методом ЭДА на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6610 LV в центре коллективного пользования ОНЦ СО РАН. Данный метод позволил получить информацию о составе слоя N-МУНТ по всей его толщине.

3. Результаты

3.1. Данные ПЭМ. На рис. 1 приведены ПЭМ-изображения исходных N-МУНТ и данные электронной микродифракции.

Как видно, в исходных N-МУНТ основное количество железа сосредоточено в виде кластеров в вершинах нанотрубок (рис. 1, *a*), где железо присутствует, в различных состояниях. Об этом, в частности, свидетельствуют данные микродифракции (рис. 1, *b*, вставка). На электронной дифрактограмме наблюдаются яркие рефлексы 0.14 , 0.18 и 0.35 nm , соответствующие межплоскостным расстояниям для металлического $\gamma\text{-Fe}(200)$, $\text{Fe}_3\text{C}(122)$ и углерода в стенках N-МУНТ(002) соответственно. Это согласуется с результатами работы [20]. Помимо

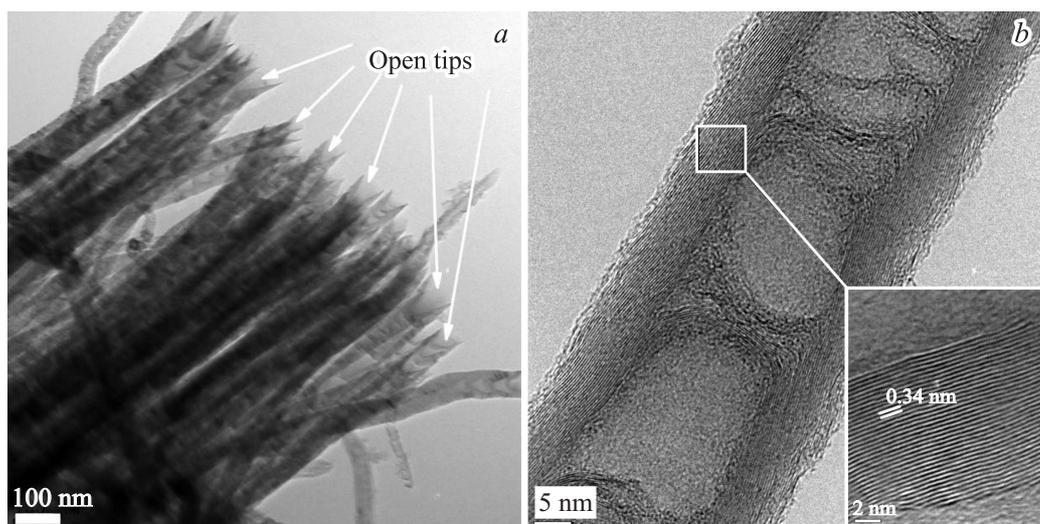


Рис. 3. ПЭМ-изображения N-МУНТ после облучения импульсным ионным пучком с 1.5 J/cm^2 . *a* — множество нанотрубок с открытыми концами, *b* — индивидуальная углеродная нанотрубка (на вставке приведена выделенная область N-МУНТ с высоким разрешением).

этого встречаются частицы катализатора на боковых поверхностях N-МУНТ (рис. 1, *c*). Анализ электронной дифрактограммы для данного случая расположения частиц железосодержащего катализатора показал наличие межплоскостных расстояний ~ 0.17 и 0.25 nm , которые отвечают плоскостям (116) и $(10\bar{1})$ для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1, *c*, вставка). Это согласуется с нашим предыдущим исследованием, где показано, что окисленное железо в N-МУНТ присутствует в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [21].

Анализ ПЭМ-изображений облученных N-МУНТ при плотности энергии импульсного ионного пучка 0.5 J/cm^2 показал наличие определенной части углеродных нанотрубок с открытыми концами, в которых отсутствуют частицы катализатора (рис. 2, *a*). Вместе с тем наблюдается значительное количество N-МУНТ с поврежденными (дефектными) внешними стенками (рис. 2, *b*). При этом на боковых поверхностях углеродных нанотрубок наблюдаются структуры, состоящие из кластеров железа (от 2 до 10 nm), покрытых оболочкой из нескольких слоев графитизированного углерода (рис. 2, *c, d*). Электронная микродифракция показала, что данные частицы состоят преимущественно из металлического железа ($d = 2.1 \text{ nm}$). Однако также нельзя исключить наличия некоторого количества железа в соединении Fe_3C .

Повышение плотности энергии облучения до $1\text{--}1.5 \text{ J/cm}^2$ способствует интенсификации процесса удаления железа из вершин N-МУНТ. Об этом свидетельствуют данные статистической обработки ПЭМ-изображений отдельных нанотрубок с открытыми концами. Наибольшее количество открытых нанотрубок, в которых отсутствуют частицы катализатора, зафиксировано для N-МУНТ, облученных при 1.5 J/cm^2 (рис. 3, *a*). Также для данного режима облучения наблюдаются уменьшение количества частиц катализатора, закрепленных на боковых поверхностях N-МУНТ, и повышение степени упорядоченности кристаллической структуры стенок углеродных нанотрубок (рис. 3, *b*).

3.2. Анализ слоев N-МУНТ методом ЭДА. ЭДА-анализ, проведенный для исходных и облученных с различной плотностью энергии воздействия N-МУНТ, показал присутствие углерода, кислорода, железа и кремния в спектрах всех образцов. Сигнал от кремния, регистрируемый в ЭДА-спектрах исследуемых образцов, связан с глубиной анализа данным методом, превышающей толщину слоя N-МУНТ ($\sim 11 \mu\text{m}$). Как видно из данных количественного ЭДА-анализа (табл. 1), облучение импульсным ионным пучком приводит к снижению концентрации железа в слое N-МУНТ при увеличении

Таблица 1. Концентрация элементов по данным ЭДА

Плотность энергии облучения, J/cm^2	Концентрация, at.%			
	C	Si	O	Fe
0 (исходные N-МУНТ)	97.24 ± 0.10	0.24 ± 0.05	1.77 ± 0.02	0.75 ± 0.03
0.5	96.49 ± 0.20	0.92 ± 0.19	1.76 ± 0.11	0.83 ± 0.04
1	96.45 ± 0.24	2.54 ± 0.28	0.9 ± 0.09	0.11 ± 0.02
1.5	93.25 ± 0.11	5.88 ± 0.35	0.82 ± 0.07	0.05 ± 0.02

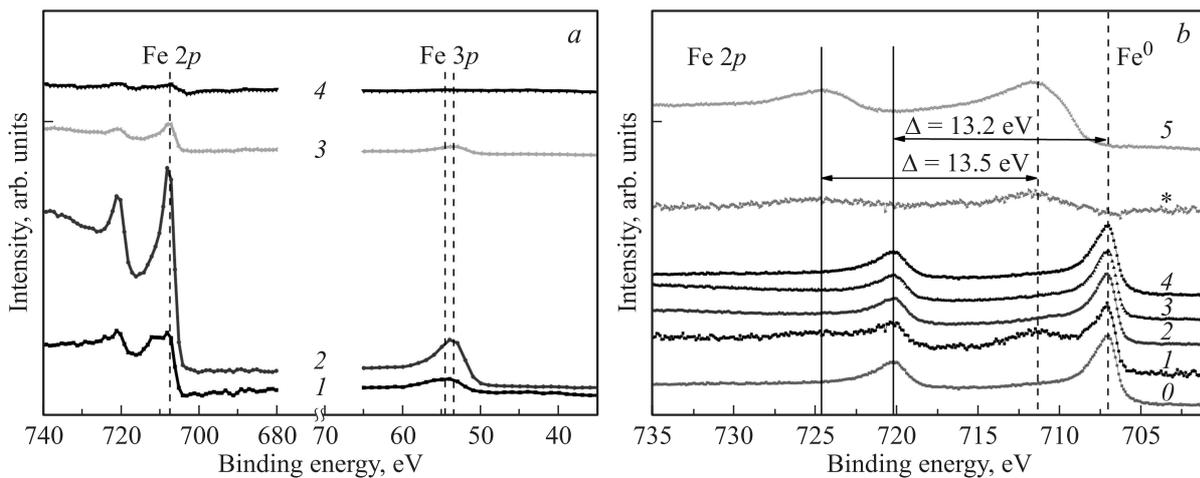


Рис. 4. *a)* РФЭ-спектры Fe 2*p* и Fe 3*p*, измеренные при энергии пропускания анализатора 160 eV. *b)* Нормированные РФЭ-спектры Fe 2*p*, измеренные при энергии пропускания анализатора 40 eV. Цифрами обозначены кривые, отвечающие спектрам эталонного образца Fe (0), исходных N-МУНТ (1), N-МУНТ, облученных при плотности энергии 0.5 (2), 1 (3), 1.5 J/cm² (4), и эталонного образца Fe₂O₃ (5). Звездочкой обозначен разностный спектр, полученный вычитанием кривой 1 из кривой 0.

плотности энергии воздействия. Минимальная концентрация железа наблюдается для N-МУНТ, облученных импульсным ионным пучком с плотностью энергии 1.5 J/cm². Основываясь на данных ЭДА, можно сделать вывод, что облучение N-МУНТ с плотностью энергии 1–1.5 J/cm² приводит к снижению концентрации железа в объеме слоя нанотрубок.

3.3. Исследование химического состава и концентрации железа в слоях N-МУНТ методом РФЭС. На рис. 4 приведены рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры остовных уровней Fe 2*p*, Fe 3*p* железа для исходных и облученных импульсным ионным пучком N-МУНТ при различной плотности энергии воздействия. В спектре Fe 2*p* исходных N-МУНТ железо присутствует в двух химических состояниях: в металлическом (с максимумом вблизи энергии связи 707.1 eV) и окисленном (с максимумом при 711.1 eV) (рис. 4, *a* и *b*, кривые 1). Об этом также свидетельствует энергетическое расщепление линий Fe 2*p*_{3/2} и Fe 2*p*_{1/2} — параметр Δ, позволяющий иденти-

фицировать химическое состояние железа [22]. Так, для металлического железа значение данного параметра составляет 13.2 eV, а для окисленного состояния железа — 13.5 eV (рис. 4, *b*). При этом разностный спектр (отмечен звездочкой), полученный вычитанием кривой 1 (спектр образца исходных N-МУНТ) из спектра Fe (спектр образца металлического железа), практически идентичен спектру Fe₂O₃ (рис. 4, *b*).

Оценка средней стехиометрии оксида железа в исходных N-МУНТ была проведена с использованием данных количественного анализа, проведенного по обзорным РФЭ-спектрам (спектры не приведены), а также результатов разложения РФЭ-линии кислорода O 1*s* (рис. 5, *a*, табл. 2) и железа Fe 2*p*_{1/2} (рис. 5, *b*, табл. 2). Анализ РФЭ-линии кислорода O 1*s* исходных N-МУНТ показал наличие трех химически неэквивалентных состояний кислорода. Компоненты при 533.2 и 532.1 eV отвечают кислороду в составе связей O–C и O=C соответственно [12,23]. Компонента при 530.1 eV отвечает кислороду, химически связанному с металлом

Таблица 2. Концентрация железа и кислорода по данным РФЭС-анализа в образцах N-МУНТ, облученных при различной плотности энергии импульсного ионного пучка

Плотность энергии облучения, J/cm ²	Концентрация элементов, at.%									
	C	N	O				Fe			O _{Fe-O} /Fe _{ox}
			O _{tot}	O _{C-O}	O _{C=O}	O _{Fe-O}	Fe _{tot}	Fe _{met}	Fe _{ox}	
0 (исходные N-МУНТ)	92.40	3.20	3.80	0.92	2.47	0.41	0.60	0.31	0.29	1.42
0.5	86.40	2.00	9.10	3.29	5.56	0.25	2.50	2.25	0.25	1.00
1	96.30	1.20	2.30	1.10	1.20	—	0.20	0.20	—	—
1.5	97.40	0.80	1.70	0.88	0.82	—	0.10	0.10	—	—

Примечание. O_{tot} — общая концентрация кислорода, O_{C-O} — количество кислорода в связях C–O, O_{C=O} — количество кислорода в связях C=O, O_{Fe-O} — количество кислорода в связях Fe–O, Fe_{tot} — общая концентрация железа, Fe_{met} — количество железа в металлическом состоянии, Fe_{ox} — количество железа в оксиде.

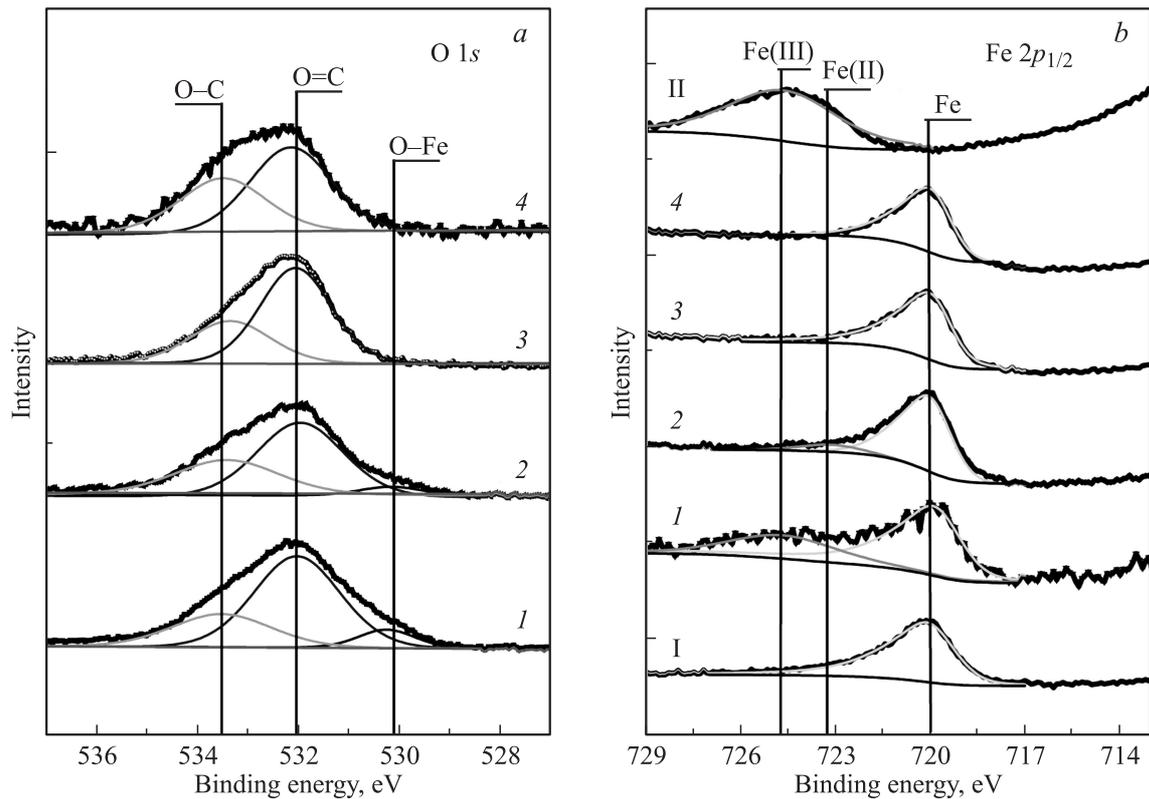


Рис. 5. Нормированные РФЭ-спектры O 1s (a) и Fe 2p_{1/2} (b) для исходных N-МУНТ (1) и облученных при плотности энергии импульсного ионного пучка 0.5 (2), 1 (3) и 1.5 J/cm² (4). Кривые I и II — спектры Fe 2p_{1/2} эталонных образцов Fe и Fe₂O₃ соответственно.

(O–Fe) [12,23,24]. Интегральная площадь компоненты спектра O 1s, соответствующей связи кислорода с железом (O–Fe), составляет ~ 11%, что дает в пересчете 0.41 at.%. Детальный анализ химического состояния железа был проведен по линии Fe 2p_{1/2}, для которой процедура вычитания фоновой составляющей и аппроксимация линии являются более корректными, чем для Fe 2p_{3/2}. Разложение линии Fe 2p_{1/2} исходных N-МУНТ показало, что интегральная площадь (доля) окисленного компонента железа составляет ~ 50%, а его количество — 0.29 at.% (табл. 2). Таким образом, средняя стехиометрия соединений железа с кислородом в образце исходных N-МУНТ составляет 1.42, что достаточно близко к значению стехиометрии соединения Fe₂O₃. Следовательно, основываясь на данных ПЭМ и РФЭС, можно утверждать, что в исходных N-МУНТ железо присутствует преимущественно в состояниях Fe⁰ и Fe³⁺ (рис. 1, 5, табл. 2).

Облучение N-МУНТ при плотности энергии 0.5 J/cm² приводит к увеличению интенсивности компоненты железа в металлическом состоянии, а также к повышению процентного содержания железа (до 4 раз) в анализируемом слое образца (*d* до 6 nm) в сравнении с исходными N-МУНТ (табл. 2, рис. 4, a). В то же время доля окисленной компоненты линии Fe 2p существенно снижается (рис. 5, b, кривая 2). Вследствие этого наблюдается уменьшение значения средней стехиометрии

соединений железа с кислородом до единицы (табл. 2). Кроме того, обнаружен сдвиг максимума линии Fe 3p на 1 eV в сторону низких энергий связи (рис. 4, a, кривая 2), а значение параметра Δ составляет 13.2 eV. Данные изменения указывают на восстановление железа в присутствии углерода вследствие импульсно-пучкового воздействия.

Повышение плотности энергии импульсного ионного пучка до 1–1.5 J/cm² способствует интенсификации процесса восстановления железа до Fe⁰, о чем свидетельствует полное отсутствие сигнала от окисленного железа (рис. 5, b). Помимо этого отмечается снижение интенсивности линий Fe 2p и Fe 3p в образцах N-МУНТ по мере роста плотности энергии импульсного ионного пучка (рис. 4, a). Минимальная интенсивность сигнала линии Fe 2p наблюдается для углеродных нанотрубок, облученных при плотности энергии пучка 1.5 J/cm² (рис. 4, a, кривая 4). Количество железа для данного режима облучения составляет 0.1 at.%. При этом для данного образца сигнал от Fe 3p полностью отсутствует (рис. 4, a, кривая 4).

4. Обсуждение результатов

На основе полученных экспериментальных данных ПЭМ для N-МУНТ, облученных при плотности энергии

0.5 J/cm², было установлено, что ионное воздействие приводит к открытию концов нанотрубок и удалению инкапсулированных частиц катализатора (рис. 2). Наиболее вероятным механизмом этого является термическое расширение кластеров железа в вершинах нанотрубок, их плавление и испарение вследствие нагрева, инициированного импульсным ионным пучком. Это приводит к осаждению частиц железа на боковых поверхностях N-МУНТ. Оценочные значения температуры нагрева приповерхностной области слоя N-МУНТ при облучении импульсным ионным пучком с плотностью энергии от 0.5 до 1.5 J/cm², полученные нами ранее в [17,25], показали, что в результате данного воздействия происходит нагрев поверхностного слоя толщиной ~ 1 μm от температур ~ 800 до ~ 1800°C соответственно. Таким образом, облучение импульсным ионным пучком с минимальным значением плотности энергии (0.5 J/cm²), применяемое в настоящей работе, может приводить к нагреву приповерхностной области слоя N-МУНТ до 800–900°C. Данных температур, как показано в работе [14], достаточно для частичного удаления катализатора из вершин нанотрубок. Анализ методом ПЭМ показал, что частицы железа на боковых поверхностях N-МУНТ инкапсулированы в графитовую оболочку, состоящую из нескольких графеновых слоев (рис. 2, c и d). Формирование графитовой оболочки, возможно, связано с частичной абляцией слоев нанотрубок и диффузией углерода через поверхность частиц железа [26]. Исследование методом РФЭС показало снижение доли окисленного железа при облучении импульсным ионным пучком с плотностью энергии 0.5 J/cm² (рис. 4). Согласно [27], карботермическое восстановление частиц Fe₂O₃ до Fe на поверхности МУНТ при стационарном отжиге в атмосфере гелия происходит при температуре ~ 800°C. Следовательно, частичное восстановление железа при облучении импульсным ионным пучком с плотностью энергии 0.5 J/cm², вероятно, обусловлено карботермическим восстановлением оксида железа, изначально присутствующего на боковых поверхностях N-МУНТ. Повышение плотности энергии от 0.5 до 1.5 J/cm² приводит к интенсификации процесса карботермического восстановления железа вплоть до его полного восстановления, а также к существенному снижению количества железа в объеме слоя, что, вероятно, связано с интенсивным испарением железа (табл. 1, 2, рис. 4). Наибольшие изменения наблюдаются для углеродных нанотрубок, облученных при плотности энергии пучка 1.5 J/cm², что объясняется нагревом поверхности слоя N-МУНТ до температур ~ 1800°C.

5. Заключение

В результате проведенных исследований с использованием методов ПЭМ, РФЭС и ЭДА показано, что использование импульсного ионного пучка позволяет в зависимости от режимов облучения влиять на химическое состояние железа, его распределение и концентрацию

в N-МУНТ. Было показано, что облучение N-МУНТ с плотностью энергии импульсного пучка 0.5 J/cm² способствует формированию на их боковых поверхностях структур размером 2–10 nm, состоящих из металлического железа, инкапсулированного в углеродную оболочку. Наличие таких частиц, распределенных по поверхности углеродных нанотрубок, может иметь практическое применение в гетерогенном катализе. Установлено, что повышение плотности энергии до 1–1.5 J/cm² инициирует снижение количества железа в слое N-МУНТ. При этом удаление частиц катализатора (железа) из вершин углеродных нанотрубок приводит к открытию их концов за счет увеличения объема частиц катализатора, обусловленного нагревом.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Стенькину за подготовку образцов для исследований, а также руководству ЦКП ОНЦ СО РАН за предоставление оборудования для исследования образцов методом ЭДА.

Список литературы

- [1] П. Харрис. Углеродные нанотрубки. Синтез, свойства и применение. ООО ОФСЕТ-ТМ, Новосибирск (2016). 220 с.
- [2] S. van Dommele, A. Romero-Izquierdo, R. Brydson, K.P. de Jong, J.H. Bitter. Carbon **46**, 138 (2008).
- [3] J. Gao, J. Zhong, L. Bai, J. Liu, G. Zhao, X. Sun. Sci. Rep. **4**, 3606 (2014).
- [4] X. Chen, J. Xiao, J. Wang, D. Deng, Y. Hu, J. Zhou, L. Yu, T. Heine, X. Pana, X. Bao. Chem. Sci. **6**, 3262 (2015).
- [5] T. Fu, M. Wang, W. Cai, Y. Cui, F. Gao, L. Peng, W. Chen, W. Ding. ACS Catal. **4**, 2536 (2014).
- [6] Yu.V. Fedoseeva, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, D.V. Vyalikh, J. Huo, H. Song, J. Zhou, X. Chen. Mater. Chem. Phys. **135**, 235 (2012).
- [7] В.А. Цурин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мысик, Н.Н. Щеголева, В.С. Гавико, В.В. Майков. ФТТ **56**, 288 (2014).
- [8] A. Meyer-Plath, G. Orts-Gil, S. Petrov, F. Oleszak, H.-E. Maneck, I. Dorfel, O. Haase, S. Richter, R. Mach. Carbon **50**, 3934 (2012).
- [9] V. Gomez, S. Irusta, O.B. Lawal, W.W. Adams, R.H. Hauge, C.W. Dunnill, A.R. Barron. RSC Adv. **6**, 1 (2016).
- [10] E.R. Edwards, E.F. Antunes, E.C. Botelho, M.R. Baldan, E.J. Corat. Appl. Surf. Sci. **258**, 641 (2011).
- [11] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E.C. Dickey. Carbon **39**, 1681 (2001).
- [12] E.F. Antunes, V.G. de Resende, U.A. Mengui, J.B.M. Cunha, E.J. Corat, M. Massi. Appl. Surf. Sci. **257**, 8038 (2011).
- [13] W. Huang, Y. Wang, G. Luo, F. Wei. Carbon **41**, 2585 (2003).
- [14] H.C. Choi, S.Y. Bae, W.-S. Jang, J. Park, H.J. Song, H.-J. Shin, H. Jung, J.-P. Ahn. J. Phys. Chem. B **109**, 1683 (2005).
- [15] K. Fujisawa, T. Tojo, H. Muramatsu, A.L. Elias, S.M. Vega-Diaz, F. Tristan-Lopez, J.H. Kim, T. Hayashi, Y.A. Kim, M. Endoab, M. Terrones. Nanoscale **3**, 4359 (2011).
- [16] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк. ФТТ **56**, 802 (2014).
- [17] П.М. Корусенко, В.В. Болотов, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, И.Р. Khailov. Nucl. Instrum. Meth. B **358**, 131 (2015).

- [18] A.I. Pushkarev, Yu.I. Isakova, I.P. Khailov. *Eur. Phys. J. D* **69**, 1 (2015).
- [19] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn. *Surf. Interface Anal.* **36**, 1 (2004).
- [20] I.S. Lyubutin, O.A. Anosova, K.V. Frolov, S.N. Sulyanov, A.V. Okotrub, A.G. Kudashov, L.G. Bulusheva. *Carbon* **50**, 2628 (2012).
- [21] V.V. Bolotov, V.E. Kan, E.V. Knyazev, P.M. Korusenko, S.N. Nesov, Y.A. Sten'kin, V.A. Sachkov, I.V. Ponomareva. *New Carbon Mater.* **30**, 385 (2015).
- [22] D.S. Jensen, S.S. Kanyal, N. Madaan, J.M. Hancock, A.E. Dadson, M.A. Vail, R. Vanfleet, V. Shutthanandan, Z. Zhu, M.H. Engelhard, M.R. Linford. *Surf. Interface Anal.* **45**, 1273 (2013).
- [23] P.M. Korusenko, S.N. Nesov, V.V. Bolotov, S.N. Povoroznyuk, A.I. Pushkarev, K.E. Ivlev, D.A. Smirnov. *Nucl. Instrum. Meth. B* **394**, 37 (2017).
- [24] X. Zhang, J. Zhou, H. Song, X. Chen, Yu.V. Fedoseeva, A.V. Okotrub, G.L. Bulusheva. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 17236 (2014).
- [25] В.В. Болотов, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, Ю.А. Стенькин. *Омск. науч. вестн.* **148**, 119 (2016).
- [26] V. Labunov, A. Prudnikava, S. Bushuk, S. Filatov, B. Shulitski, B.K. Tay, Y. Shaman, A. Basaev. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 1 (2013).
- [27] W. Chen, X. Pan, M.-G. Willinger, D.S. Su, X. Bao. *J. Am. Chem.* **128**, 3136 (2006).