

04

## Исследование процесса гидрогенизации одностенных углеродных нанотрубок с помощью индукционно-связанной аргон-водородной плазмы

© Е.И. Преображенский,<sup>1</sup> А.В. Водопьянов,<sup>1,2</sup> А.В. Нежданов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт прикладной физики РАН,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Лобачевского,  
603022 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: evgenypr@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 5 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 5 апреля 2023 г.

Принято к публикации 5 апреля 2023 г.

Продемонстрирована возможность частичной гидрогенизации одностенных углеродных нанотрубок с помощью индукционно-связанной аргон-водородной плазмы. Изучено изменение спектра комбинационного рассеяния образцов одностенных углеродных нанотрубок при плазменной интеркаляции водородом в зависимости от времени обработки, мощности, поданной в плазму, материала подложки, на которую нанесены нанотрубки, а также управляющего внешнего напряжения. Продемонстрирована преимущественная роль ионов водорода на гидрогенизацию одностенных углеродных нанотрубок. Основана преимущественная роль ионов водорода на гидрогенизацию одностенных углеродных нанотрубок; показано изменение свойств одностенных углеродных нанотрубок в процессе плазменной интеркаляции; изучено изменение спектра комбинационного рассеяния в зависимости от параметров процесса гидрогенизации; показано влияние ионов водорода на одностенные углеродные нанотрубки в плазменном разряде.

**Ключевые слова:** плазмохимия, одностенные углеродные нанотрубки, гидрогенизация, индукционно-связанная плазма.

DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55741.71-23

### Введение

В настоящее время в современном мире огромное внимание уделяют исследованию новых материалов, в частности большое количество работ посвящено изучению двумерных материалов. Среди них значительный пласт исследований затрагивает двумерные углеродные структуры [1]. Наибольшее внимание было посвящено графену [2] благодаря его абсолютно уникальным свойствам. Графен, а также схожие по структуре углеродные наноматериалы являются отличными проводниками электричества и тепла, обладают очень большой удельной поверхностью и коэффициентом прочности [3], что можно использовать для создания различных устройств, например, биосенсоров [4]. Стоит отметить, что одним из перспективных свойств графена, которое можно применять в прикладных сферах, — это возможность интеркаляции его различными атомами, в частности, водородом [5]. Гидрогенизированный графен (графан) можно получить различными способами, например, с помощью термального крекинга или химически [6]. Данная двумерная водородная модификация графена может найти применение в качестве способа хранения водорода [7] или в производстве биосенсоров [4]. По сравнению с графеном, который обладает нулевой запрещенной зоной, графан или частично гидрогенизированный графен являются полупроводниками, запрещенную зону в кото-

ром можно контролировать в зависимости от количества встроенного в решетку водорода [8]. Вследствие этого свойства постепенной гидрогенизации графена можно получать материалы с заданными „промежуточными“ термическими и проводящими свойствами между графеном и графаном [9]. Кроме того, важной особенностью гидрогенизированного графена — это способность обратно выделять водород под действием температуры [10].

С момента первого получения графена технологии его создания сильно шагнули вперед. Однако производство графена, а особенно свободновисящего графена, все еще представляет собой достаточно дорогой и сложный технологический процесс, не подходящий для массового производства [11]. С другой стороны, существуют углеродные нанотрубки, которые в первом приближении можно рассматривать, как свернутый графен. Они имеют очень сходные с графеном свойства, в частности, обладают возможностью функционализации водородом, т.е. гидрогенизацией [12–14]. Другое их преимущество состоит в их относительной дешевизне производства, и как следствие, доступности. Следует обратить внимание, что углеродные нанотрубки можно рассматривать как „дефектный“ графен, что, с одной стороны, может привести к намного меньшей гидрогенизации по сравнению с графеном за счет свернутой трубчатой структуры,

а с другой стороны, дефекты в виде боковой стенки способствуют образованию углерод-водородных связей в решетке [13]. Целью настоящей работы является исследование гидрогенизации углеродных нанотрубок в аргон-водородной плазме низкого давления при различных параметрах.

## 1. Постановка эксперимента и диагностические методы

В настоящей работе была проведена серия экспериментов по гидрогенизации углеродных нанотрубок, нанесенных на разные подложки. Одностенные углеродные нанотрубки TUBALL, используемые в данных экспериментах, были произведены методом CVD. В дальнейшем в работе используется термин „нанотрубки“ для обозначения одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Плазменный разряд зажигался в кварцевой трубке с диаметром 4 см, вокруг которой был обмотан индуктор. В качестве источника высокочастотного электромагнитного поля использовался генератор Advanced Energy Cesarg с частотой 13.56 MHz. Максимальная мощность составляет 600 W. Плазменный разряд инициировался в смеси аргона и водорода при давлении 60 mTorr. Мощность, передаваемая в разряд, составляла от 50 до 200 W. Предварительно для исключения попадания примесей из воздуха камера откачивалась до давления  $10^{-5}$  mTorr. Подача газа осуществлялась с помощью регулятора расхода газа Bronkhorst lowdP series. Поток аргона поддерживался при 127 sccm, а водорода 26 sccm. Основное преимущество такой схемы установки заключается в том, что высокочастотный индукционно-связанный плазменный разряд относится к безэлектродному типу разрядов, что позволяет получать чистую плазму, т. е. не содержащую примеси от эрозии электродов. Схема плазменной установки похожа на схему из предыдущей работы [9]. Также в качестве дополнительного „ускорения“ гидрогенизации между камерой и столиком, где располагали образцы, прикладывалось постоянное внешнее напряжение. Ожидается, что дополнительная разность потенциалов будет увеличивать количество ионов около образца, что изменит скорость гидрогенизации графена. В случае, когда внешнего напряжения не подавалось, столик заземлялся. На рис. 1 показана принципиальная схема установки.

Образцы нанотрубок, нанесенные на подложку, располагались на расстоянии 30 см от центра разряда на заземленном латунном столике. Используя двойной зонд, была измерена концентрация и температура электронов в месте расположения образца. На расстоянии 30 см от центра индуктора  $T_e \approx 6$  eV и  $N_e \approx 5 \cdot 10^7$  cm $^{-3}$  при мощности плазменного разряда 50 W. По предварительным экспериментам при увеличении мощности или уменьшении расстояния между центром разряда и зондом концентрация электронов увеличивается примерно по обратному квадратичному закону, а температура

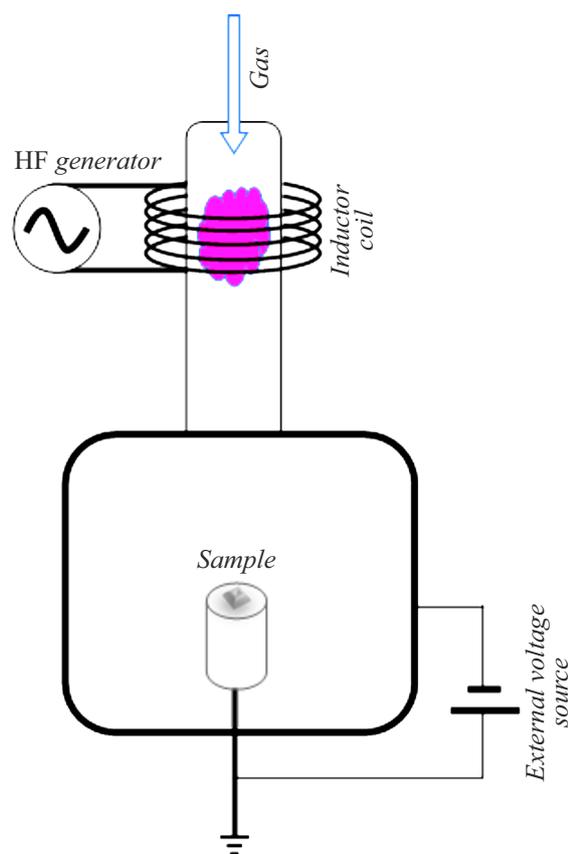


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

изменяется достаточно слабо. Для закрепления нанотрубок на подложку из стекла или нержавеющей стали они размещались с 96% этиловым спиртом и наносились на обезжиренную поверхность. Затем в течение 1 h высушивались до полного удаления спирта из образца.

В качестве основного метода диагностики степени гидрогенизации ОУНТ использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния. Данная методика является достаточно чувствительной для измерения появляющихся в результате плазменной обработки связей в решетке углеродных наноструктур. Кроме того, данная методика не является разрушительной для образцов. Спектры образцов были измерены с помощью NTEGRA Spectra system (NT-MDT, Зеленоград, Россия) при комнатной температуре. Спектры были получены в диапазоне  $50-3300$  cm $^{-1}$  и разрешении  $2$  cm $^{-1}$ . Длина волны лазера составляла 473 nm. Погрешность при снятии спектров составляет 5%. Экспериментально установлено, что углеродные наноструктуры имеют два характерных пика на спектре комбинационного рассеяния: G ( $1580$  cm $^{-1}$ ) и 2D ( $2680$  cm $^{-1}$ ) [3,15]. 2D-пик характеризует монослойность в отсутствии дефектов [5]. Пик G показывает, что структура образца соответствует правильной шестиугольной структуре со стороной  $1.42$  Å [3] с  $sp^2$ -гибридизацией. По мере увеличения количества водорода в структуре появляются допол-

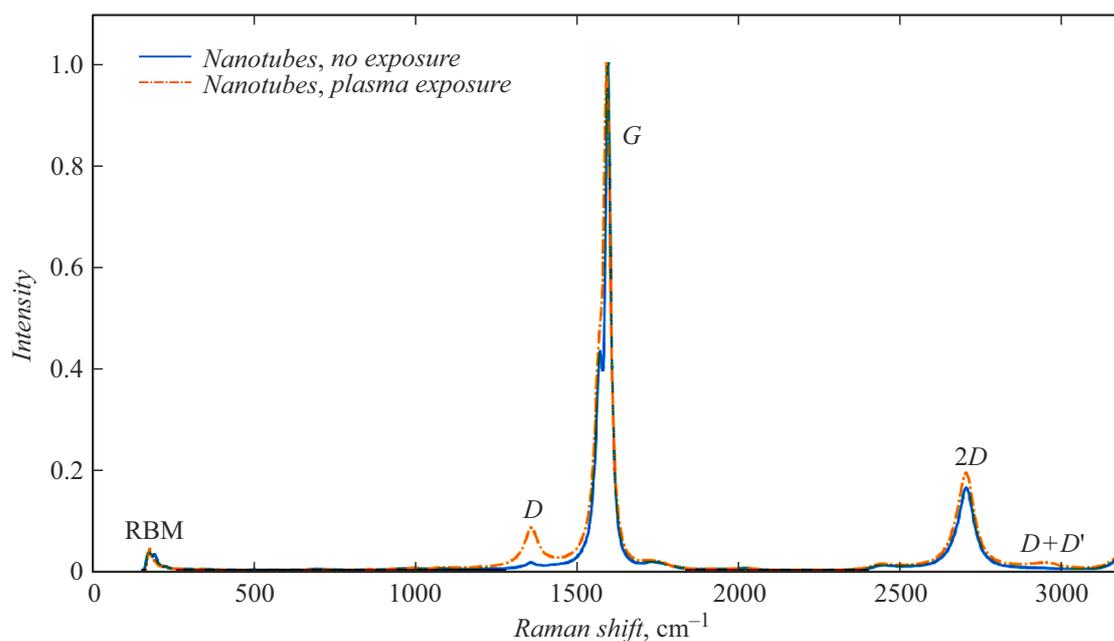


Рис. 2. Нормированные комбинационные спектры рассеяния ОУНТ до и после экспозиции в плазме.

нительные пики: пик  $D$  при  $1350\text{ cm}^{-1}$  и  $D + D'$  при  $2950\text{ cm}^{-1}$  [3]. Пик  $D$  обусловлен  $sp^3$ -гибридизацией или дефектами [3]. Например, такими дефектами могут быть слоистость, закрученность структуры, как в случае углеродных нанотрубок, или малое начальное несоответствие с идеальной гексагональной решеткой. Наличие пика  $D + D'$  указывает на присоединение водорода к графену [16], что можно предположить и для углеродных нанотрубок. Это связано с тем, что при значениях  $2857$  и  $2915\text{ cm}^{-1}$  могут существовать особенности на спектре комбинационного рассеяния, которые обусловлены симметричными и асимметричными модами валентных колебаний C–H [16]. Следуя гипотезе работы [5] как и в предыдущей работе в случае графена [9], мы предполагаем, что за образование дефектов в углеродных нанотрубках, в основном отвечает только водород. Это можно утверждать по следующим причинам. Используемые параметры установки позволяют получать достаточно маломощную плазму, которая не приводит к деградации образцов в ходе экспериментов. Вторая причина заключается в том, что аргон является инертным газом и слабо взаимодействует с образцами. Он используется для ослабления влияния водородной плазмы на образцы. Кроме того, было учтено, что углеродные нанотрубки являются прочными материалами, поэтому ожидается, что бомбардировка инертными атомами аргона незначительно повлияет на структурные дефекты при относительно коротком времени воздействия и достаточно низкой температуре электронов. Критерием гидрогенизации в настоящей работе является отношение интенсивностей пиков  $I(D)$  и  $I(G)$ . Также в настоящей работе уделяется внимание дополнительному критерию гидрогенизации: отношению интенсивностей

пиков  $I(D + D')/I(D)$ , поскольку пик  $D + D'$  является показателем наличия углерод-водородных связей [16]. В дальнейшем при обработке комбинационные спектры рассеяния нормировались на пик  $G$ .

## 2. Результаты экспериментов

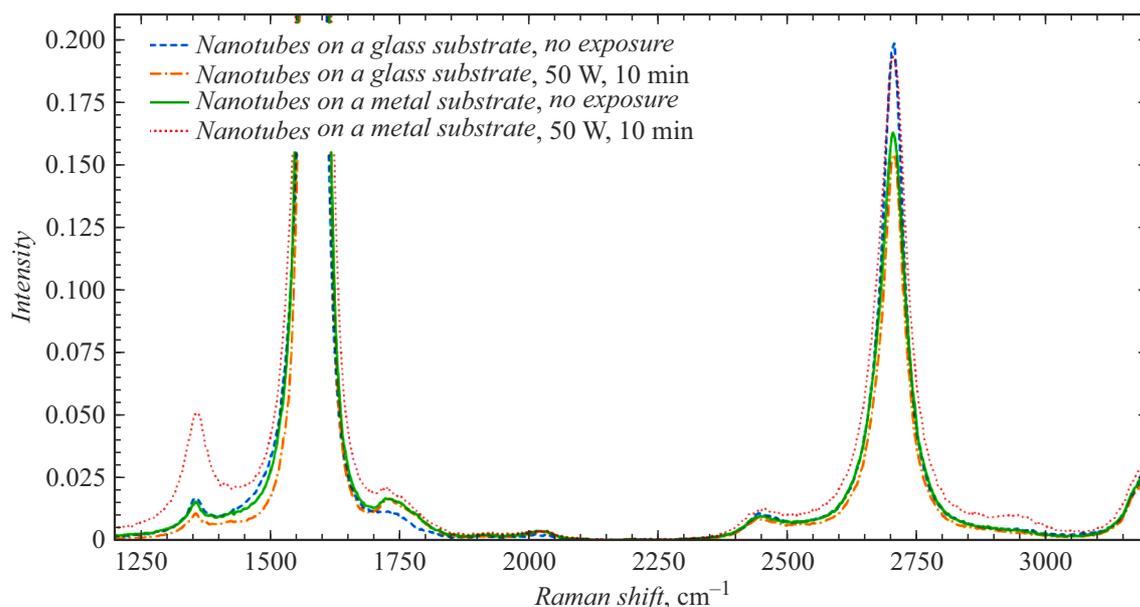
Общий характерный спектр образцов, представлен на рис. 2. На комбинационных спектрах рассеяния образцов есть характерный для одностенных углеродных нанотрубок пик  $2D$  и расщепленный пик  $G$  [17]. Характерные слабые пики  $D$  и  $D + D'$  проявляются на обработанных плазмой образцах. В дальнейшем с целью демонстрации пиков  $D$  и  $D + D'$  нормированные графики обрезались на значении 0.21 по шкале интенсивностей. Также на спектре наблюдается характерные слабые пики  $G'$  на  $2450$  [16] и пик на  $1750\text{ cm}^{-1}$ . Предполагается, что они связаны с самой структурой одностенных углеродных нанотрубок, поскольку они остаются после плазменной экспозиции. Похожие пики наблюдаются в работах [18] и [19]. Их можно связать с однофононными или двухфононными процессам двойного резонанса второго порядка [20]. Исходя из характерного положения радиальной дыхательной моды (RBM) на  $180\text{ cm}^{-1}$  и отсутствия дополнительных пиков при  $> 200\text{ cm}^{-1}$  [21] можно сделать вывод, что образцы являются одностенными углеродными нанотрубками.

### 2.1. Влияние материала подложки на гидрогенизацию нанотрубок

С целью изучения влияния материала подложки на плазменную гидрогенизацию ОУНТ были подготовлены

Отношения интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  и  $I(D + D')/I(G)$  для ОУНТ, нанесенных на разные подложки до и после плазменной обработки

Отношение интенсивностей пиков	Стеклоподложка, без экспозиции	Стеклоподложка, 50 W, 10 min	Металлическая подложка, без экспозиции	Металлическая подложка, 50 W, 10 min
$I(D)/I(G)$	$0.0168 \pm 0.0025$	$0.0108 \pm 0.004$	$0.0153 \pm 0.0019$	$0.0507 \pm 0.004$
$I(D + D')/I(G)$	$0.0042 \pm 0.0006$	$0.003 \pm 0.001$	$0.0039 \pm 0.0004$	$0.0094 \pm 0.0007$

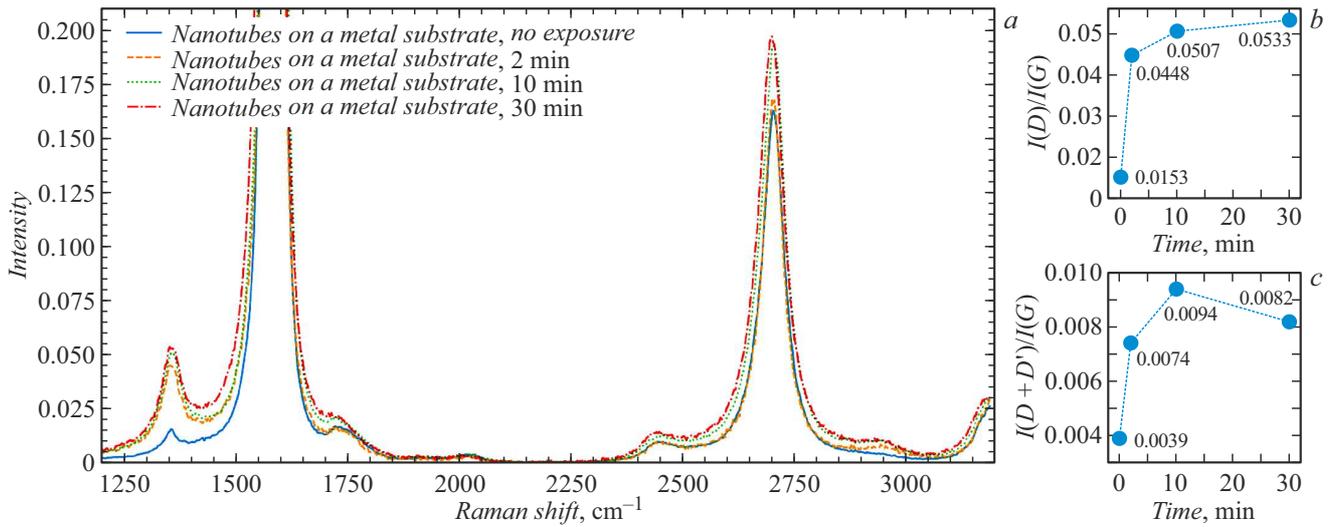


**Рис. 3.** Нормированные комбинационные спектры рассеяния ОУНТ, нанесенных на разные подложки до и после плазменной обработки (10 min, 50 W, 60 mTorr). Голубой штрихованной и зеленой сплошной линиями (в онлайн версии) отмечены спектры углеродных нанотрубок до обработки на стекле и металле соответственно. Оранжевой штрихпунктирной и красной точечной линиями (в онлайн версии) отмечены спектры углеродных нанотрубок после обработки на стекле и металле соответственно.

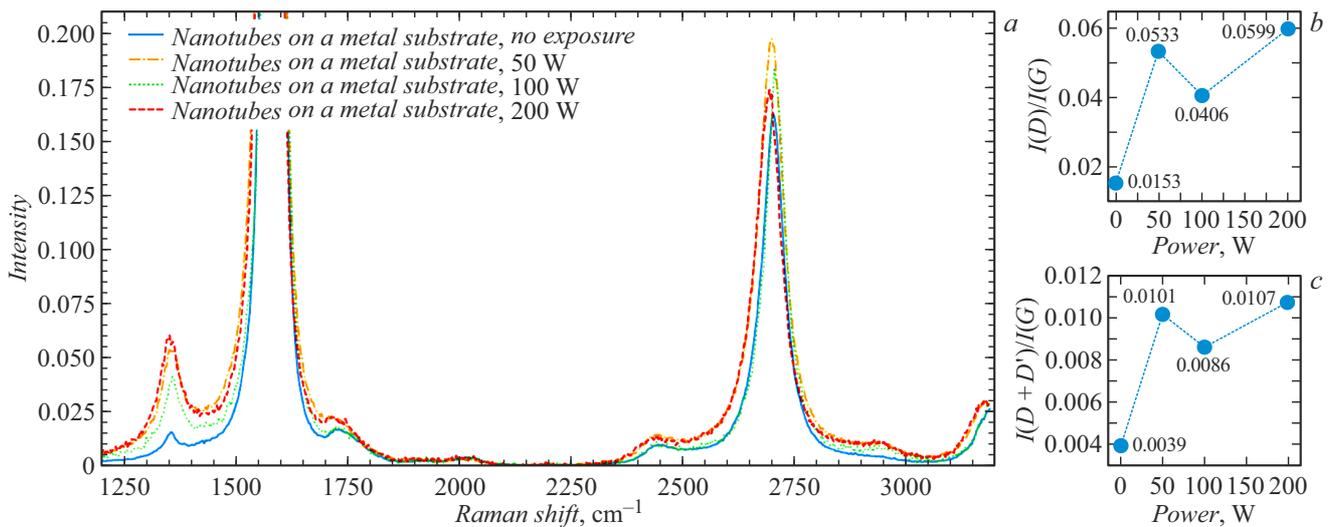
образцы на диэлектрике (стекло) на металле (нержавеющая сталь). Плазменная обработка образцов нанотрубок на разных подложках проводилась при одинаковых параметрах разряда. Время экспозиции составляло 10 min, а мощность разряда — 50 W. Давление поддерживалось равным 60 mTorr. Результаты обработки комбинационных спектров рассеяния данной серии экспериментов представлены на рис. 3. Отношение интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  и  $I(D + D')/I(G)$  для комбинационных спектров рассеяний образцов на разных подложках представлены в таблице.

Как видно по рис. 3 и из таблицы степень гидрогенизации, т.е. увеличение параметра  $I(D)/I(G)$ , растет после плазменной обработки в случае нанотрубок на металлических подложках. Для образцов на стекле спектры почти не изменились. На металлических подложках дополнительно можно отметить появление пика  $D + D'$  ( $3000 \text{ cm}^{-1}$ ), что говорит об успешной частичной гидрогенизации нанотрубок на медной подложке. Существенное снижение скорости гидрогенизации в случае

использования стеклянных подложек можно объяснить следующим образом. Можно предположить, что в случае стеклянной подложки происходит накопление зарядов в образце. За достаточно малое по сравнению с экспозицией время заряд на углеродных нанотрубках, накапливающийся при взаимодействии с активным водородом из плазменного разряда, становится настолько большим, что ионы начинают отталкиваться. По оценкам за время порядка  $1 \mu\text{s}$  при характерных параметрах эксперимента образец может зарядиться до потенциала 30 V. Кроме того, результаты проведенных экспериментов показывают, что интеркаляция нанотрубок на стекле идет крайне медленно и при большей мощности, вкладываемой в плазму. В случае металлической подложки, заряд с углеродных нанотрубок беспрепятственно уходит из образца и отталкивающие ионы электрическое поле не образуется. Исходя из вышеописанного можно предположить, что интеркаляция происходит преимущественно за счет ионов водорода. А атомы и молекулы водорода в меньшей степени участвуют в гидрогенизации графена.



**Рис. 4.** Нормированные комбинационные спектры рассеяния ОУНТ (a) при разных временах экспозиции. Синий сплошной график (в онлайн версии) — исходный образец, штрихованный оранжевый (в онлайн версии) — 2 min экспозиции, точечный зеленый (в онлайн версии) — 10 min экспозиции, штрихпунктирный красный (в онлайн версии) — 30 min экспозиции; b и c — величины отношения интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  и  $I(D + D')/I(G)$  соответственно, для ОУНТ при разных временах экспозиции. Параметры плазменного разряда: 60 mTorr и 50 W.



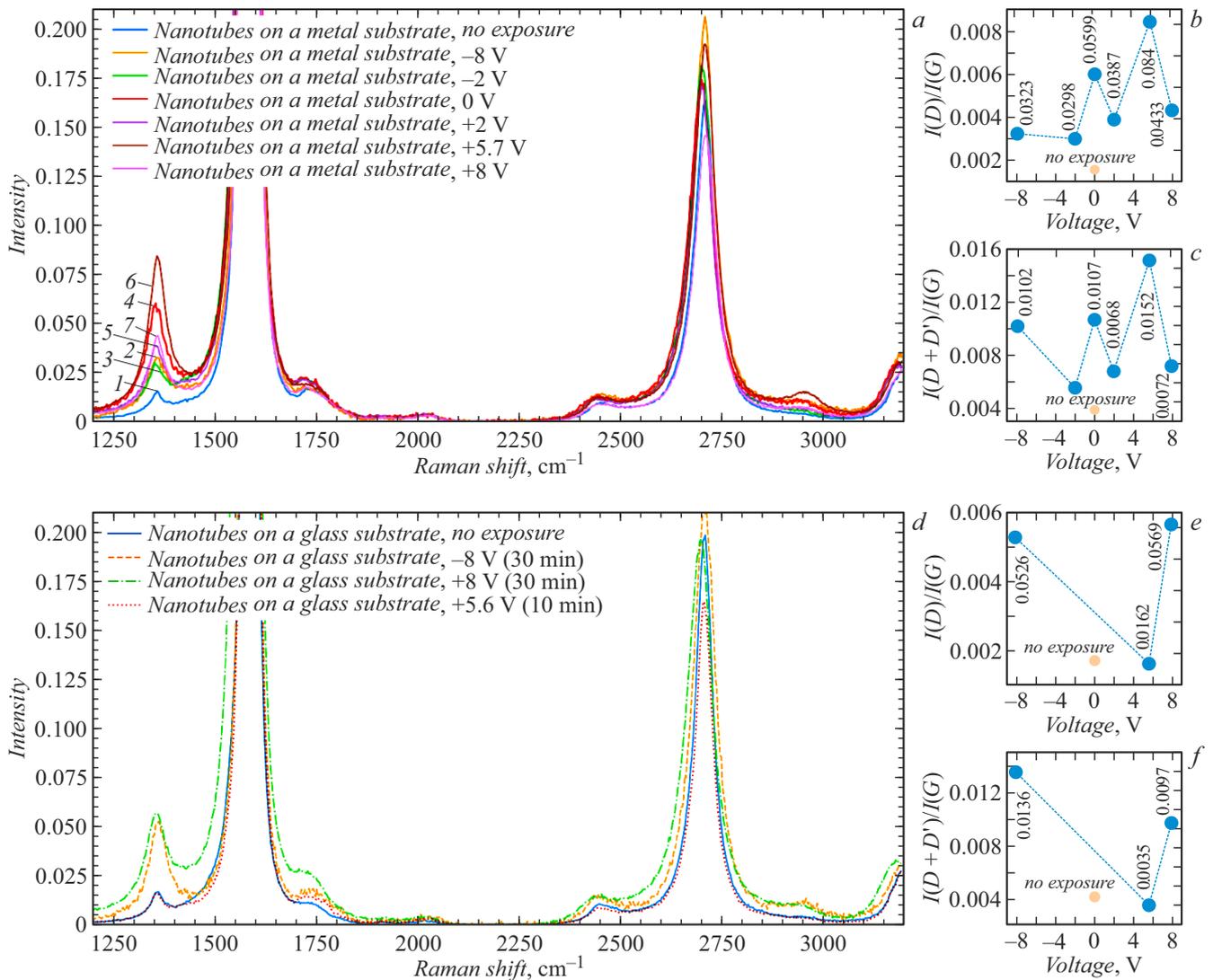
**Рис. 5.** Нормированные комбинационные спектры рассеяния ОУНТ (a) при мощностях разряда. Синий сплошной график (в онлайн версии) исходный образец, штрихпунктирный оранжевый (в онлайн версии) — 50 W, точечный зеленый (в онлайн версии) — 100 W, штрихованный красный (в онлайн версии) — 200 W. Отношения интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  (b) и  $I(D + D')/I(G)$  (c) для ОУНТ при мощностях разряда. Параметры эксперимента: 60 mTorr и 30 min экспозиции.

## 2.2. Влияние времени экспозиции на гидрогенизацию ОУНТ

Затем была проведена серия экспериментов по изучению влияния длительности экспозиции на гидрогенизацию ОУНТ на металлической подложке. На рис. 4, a нормированные комбинационные спектры рассеяния образцов на металлической подложке при 2, 10 и 30 min экспозиции, а также исходный образец. Столик, на котором расположены образцы, заземлен. На рис. 4, b, c показаны отношения интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$

и  $I(D + D')/I(G)$  для режимов с разным временем экспозиции соответственно. Экспозиция происходит при давлении 60 mTorr и мощности разряда 50 W.

При увеличении времени экспозиции заметно, что степень гидрогенизации увеличивается. Также стоит отметить, что скорость, с которой происходит гидрогенизация, уменьшается. Это может происходить из-за того, что для водорода со временем становится меньше „свободных“ атомов углерода в решетке, которые могут потенциально образовать химическую связь. Можно предположить, что при большем времени экспозиции



**Рис. 6.** Нормированные спектры комбинационного рассеяния образцов ОУНТ на металлической (а) подложках при  $-8$  (2),  $-2$  (3),  $0$  (4),  $+2$  (5),  $+5.7$  (6) и  $+8$  (7) между столиком и камерой. 1 — изначальные образцы. Приведены образцы ОУНТ на диэлектрической (d) подложке с приложенным внешним напряжением  $-8$  V (30 min экспозиции, штрихованная оранжевая линия (в онлайн версии)),  $+8$  V (30 min экспозиции, штрихпунктирная зеленая линия (в онлайн версии)),  $+5.6$  V (10 min экспозиции, точечная красная линия (в онлайн версии)) и изначальный образец (голубая сплошная линия (в онлайн версии)). Приведены значения отношений интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  и  $I(D+D')/I(G)$  в случае металлической (b и c соответственно) и диэлектрической (e и f соответственно) подложки. Время экспозиции 30 min, мощность разряда 200 W, давление 60 mTorr. Для сравнения на d–f приведен спектр ОУНТ на стекле при таких же условиях плазмы без приложенного внешнего напряжения и временем обработки 10 min.

образцы начнут деградировать, поскольку дальнейшая обработка плазмой начинает разрушительно влиять на образцы, что, в частности, можно наблюдать для графена [10]. Из рис. 4, c можно увидеть, что интенсивность пика, связанного с образованием связи C–N начинает уменьшаться, начиная с некоторого времени, это дополнительно говорит о том, что большее время обработки при данных условиях горения разряда будет вредить образцу.

### 2.3. Влияние мощности разряда на гидрогенизацию ОУНТ

На рис. 5, a показан нормированный график комбинационных спектров рассеяния образцов ОУНТ на металлической подложке, находящихся на заземленном латунном столике, в зависимости от подданной в плазму мощности. Время экспозиции составляло 30 min. Давление в камере поддерживалось равным 60 mTorr. На рис. 5, b, c показаны отношения интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  и  $I(D+D')/I(G)$  для режимов с разной мощностью разряда соответственно.

При увеличении мощности плазменного разряда заметно, что степень гидрогенизации ОУНТ увеличивается. Это заметно как и по увеличению общего тренда отношения интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$ , так и  $I(D + D')/I(G)$ . Причем можно отметить замедление скорости роста отношений при дальнейшем увеличении мощности.

Также были проведены эксперименты с увеличением подаваемой в плазму мощности для образцов на стекле. При времени обработки 30 min и разных мощностях как пик  $D$  заметно не вырос относительно пика  $G$ , так и не появился пик  $D + D'$ . Кроме того, были проведены исследования с изменением времени обработки от 2 до 30 min для образцов на стеклянной подложке при мощности 50 W. Гидрогенизации почти не происходит. Это дополнительно подтверждает версию, что на стекле нанотрубки гидрогенизируются очень слабо и в реакцию с ОУНТ вступает в основном ионы водорода.

#### 2.4. Изменение гидрогенизации нанотрубок в зависимости от напряжения, поданного на столик

С целью исследования влияния внешнего постоянного напряжения на гидрогенизацию ОУНТ была поставлена серия экспериментов. Напряжение прикладывалось между камерой и столиком, на котором располагались углеродные нанотрубки. На рис. 6, *a, d* приведены комбинационные спектры рассеяния образцов в зависимости от напряжения на столике в случае металлической и диэлектрической подложек соответственно. Знаки „+“ и „-“ указаны для знака поданного внешнего напряжения на столик. На рис. 6, *b, c* указаны отношения интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  и  $I(D + D')/I(G)$  для образцов на металлической подложке, а на рис. 6, *e, f* — диэлектрической. В случае образцов на металлической подложке напряжение фактически приложено к нанотрубкам. Время экспозиции для каждого эксперимента составляло 30 min, мощность разряда 200 W, давление в камере 60 mTorr. На рис. 6, *d-f* для сравнения приведен спектр ОУНТ на стекле при таких же условиях горения разряда без приложенного внешнего напряжения, но временем обработки 10 min. Значения напряжений +5.7 V на рис. 6, *a* и +5.6 V на рис. 6, *d* — измеренные значения напряжений при изолированном столике.

Исходя из спектров, представленных на рис. 6, *a, d*, поданное внешнее постоянное напряжение достаточно сильно влияет на гидрогенизацию. Следуя тому факту, что ОУНТ на стеклянной подложке достаточно плохо гидрогенизируются, то можно дополнительно установить, что при данных параметрах горения разряда гидрогенизация происходит преимущественно за счет ионов водорода. Функциональную зависимость величины отношения интенсивностей пиков от напряжения подобрать достаточно сложно. Можно заметить неявный общий тренд, что при увеличении положительного напряжения на столик (эффективность или скорость) гидрогенизации

увеличивается. Исходя из более явного тренда на увеличение степени гидрогенизации при положительно поданном напряжении на столик, можно предположить, что отрицательные ионы водорода более активно вступают в реакцию с графеном по сравнению с положительными.

## Заключение

В результате работы, посвященной исследованию экспериментальной гидрогенизации ОУНТ, можно сделать вывод о том, что в целом процесс водородной интеркаляции происходит достаточно эффективно (быстро). Заметно, что гидрогенизация нанотрубок намного лучше проходит, если они лежат на проводящем материале, если не подано внешнее напряжение. С другой стороны, оказалось, что если подавать управляющее внешнее напряжение на столик, то материал подложки почти не влияет на гидрогенизацию. Было показано, что управляющее напряжение достаточно сильно влияет на конечный результат, если нанотрубки лежат на металлической подложке. Исходя из всех полученных результатов, было выдвинуто предположение о том, что гидрогенизация ОУНТ проходит в основном за счет ионов водорода.

Если сравнивать параметры  $I(D)/I(G)$ , полученные ранее [9] для графена, то нанотрубки гидрогенизируются менее эффективно. Можно предположить, что это связано с тем, что атомы водорода преимущественно присоединяются к верхнему (наиболее доступному) слою нанотрубок, а внутри процессы интеркаляции водорода идут слабо. Поскольку спектр рамановского рассеяния представляет собой интегральную характеристику, связанную с глубиной проникновения падающей волны, то и информация в спектре „усредняется“ между гидрогенизированным верхним слоем и не гидрогенизированным внутренним, поэтому, вероятно, показатель гидрогенизации  $I(D)/I(G)$  более высокий.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-72-00076.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Q. Peng, J. Crean, L. Han, S. Liu, X. Wen, S. De, A. Dearden. Nanotechnology, Science and Applications, **1** (2014). DOI: 10.2147/NSA.S40324
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Science, **306** (5696), 666 (2004). DOI:10.1126/science.1102896
- [3] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim. Chem. Rev., **112** (11), 6156 (2012). DOI:10.1021/cr3000412

- [4] S.M. Tan, Z. Sofer, M. Pumera. *Electroanalysis*, **25** (3), 703 (2013). DOI: 10.1002/elan.201200634
- [5] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Science*, **323** (5914), 610 (2009). DOI: 10.1126/science.1167130
- [6] K.E. Whitener. *J. Vacuum Sci. Technol. A*, **36** (5), 05G401 (2018). DOI: 10.1116/1.5034433
- [7] T. Hussain, A. de Sarkar, R. Ahuja. *Appl. Phys. Lett.*, **101** (10), 103907 (2012). DOI: 10.1063/1.4751249
- [8] E.I. Preobrazhensky, I.V. Oladyshkin, M.D. Tokman. *Phys. Scripta*, **97** (11), 115803 (2022). DOI: 10.1088/1402-4896/ac9564
- [9] A. Vodopyanov, E. Preobrazhensky, A. Nezhdanov, M. Zorina, A. Mashin, R. Yakimova, D. Gogova. *Superlattices and Microstructures*, **160**, 107066 (2021). DOI: 10.1016/j.spmi.2021.107066
- [10] M. Wojtaszek, N. Tombros, A. Caretta, P.H.M. van Loosdrecht, B.J. van Wees. *J. Appl. Phys.*, **110** (6), 063715 (2011). DOI: 10.1063/1.3638696
- [11] R. Yakimova, C. Virojanadara, D. Gogova, M. Syväjärvi, D. Siche, K. Larsson, L.I. Johansson. *Mater. Sci. Forum*, **645–648**, 565 (2010). DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.645-648.565
- [12] M. Brzhezinskaya, E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov, G.E. Yalovega, I.O. Bashkin. *J. Alloys Compounds*, **792**, 713 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.04.107
- [13] M. Brzhezinskaya, V. Shmatko, G. Yalovega, A. Krestinin, I. Bashkin, E. Bogoslavskaja. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **196**, 99–103 (2014). DOI: 10.1016/j.elspec.2013.12.013
- [14] B.N. Khare, M. Meyyappan, A.M. Cassell, C.V. Nguyen, J. Han. *Nano Lett.*, **2** (1), 73 (2002). DOI: 10.1021/nl015646j
- [15] M. Brzhezinskaya, O. Kononenko, V. Matveev, A. Zotov, I.I. Khodos, V. Levashov, V. Volkov, S.I. Bozhko, S.V. Chekmazov, D. Roshchupkin. *ACS Nano*, **15** (7), 12358 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c04286
- [16] I. Shteplyuk, I.G. Ivanov, T. Iakimov, R. Yakimova, A. Kakanakova-Georgieva, P. Fiorenza, F. Giannazzo. *Mater. Sci. Semicond. Processing*, **96**, 145 (2019). DOI: 10.1016/j.mssp.2019.02.039
- [17] A.C. Ferrari. *Solid State Communic.*, **143** (1–2), 47 (2007). DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052
- [18] K.P. Meletov, A.A. Maksimov, I.I. Tartakovskii, J. Arvanitidis, D. Christofilos, G.A. Kourouklis. *J. Experimental Theoretical Phys.*, **112** (6), 979 (2011). DOI: 10.1134/S1063776111040091
- [19] A.V. Talyzin, S. Luzan, I.V. Anoshkin, A.G. Nasibulin, H. Jiang, E.I. Kauppinen, V.M. Mikoushkin, V.V. Shnitov, D.E. Marchenko, D. Noréus. *ACS Nano*, **5** (6), 5132 (2011). DOI: 10.1021/nn201224k
- [20] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. *Phys. Reports*, **409** (2), 47 (2005). DOI: 10.1016/j.physrep.2004.10.006
- [21] S.V. Rotkin, S. Subramoney. *Applied Physics of Carbon Nanotubes* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2005), DOI: 10.1007/3-540-28075-8