Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 11, с. 692 – 698

Температурная зависимость Фано-резонанса в ультрамелких наноалмазах, синтезированных при высоком давлении

А. А. Ширяев[+*], *Е. А. Екимов*[×], *В. Ю. Прокофьев*[*], *М. В. Кондрин*[× 1)]

[+] *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, 119071 Москва, Россия*

[*] *Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017 Москва, Россия*

[×] *Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 24 марта 2022 г.
После переработки 18 апреля 2022 г.
Принята к публикации 24 апреля 2022 г.

В настоящей работе исследуется температурная эволюция Фано-резонанса, недавно обнаруженного в инфракрасных спектрах наноалмазов, синтезированных из хлороадамантана при высоком статическом давлении. Нами впервые была обнаружена перестройка в широких пределах Фано-резонанса в наноалмазах, вызванная изменением температуры. Форма Фано-резонанса существенно меняется с ростом температуры, при температурах выше 350 °C эффект полностью пропадает, но восстанавливается при охлаждении до комнатной температуры. Для изученных образцов подобное поведение позволяет считать маловероятным эффект влияния поверхностного заряда (surface transfer doping) как движущего фактора, приводящего к возникновению Фано-резонанса. Установлено, что изменение формы Фано резонанса с повышением температуры обусловлено сильной температурной зависимостью разницы частот между яркой (ИК-активной) и темной (рамановской) модами наноалмаза. При этом частота темной рамановской моды слабо зависит от температуры.

DOI: 10.31857/S1234567822110039, EDN: ilefys

1. Введение. Фано-эффект, предсказанный Уго Фано в работах, опубликованных в 1930-х гг. [1, 2], в настоящее время является предметом активного экспериментального исследования [3–5]. Быстрое переключение от поглощения к пропусканию вследствие Фано-эффекта представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес. Фано-резонансы обнаруживаются в метаматериалах, метаповерхностях, нанооболочках (*nanoshells*) и других нанодисперсных материалах [3–9].

Недавно двумя группами исследователей был обнаружен Фано-эффект в ИК-поглощении наноалмазов (размером больше 2 нм), синтезированных из адамантана и его производных при высоком статическом давлении [10, 11]. Заметим, что синтез из галогенированных углеводородов является бурно развивающимся направлением синтеза [12–16], которое позволяет получать наноалмазы контролируемого в широком диапазоне размера, начиная с 1 нм. Такие наноалмазы являются перспективным материалом для приложений в области биомедицины, квантовой оптики и криптографии [17]. Фано-резонанс для обсуждаемых наноалмазов проявляется в виде “окна пропускания” в районе 1330 см$^{-1}$, т.е. в окрестности рамановской моды алмаза. Напомним, что в чистом алмазе рамановская мода является неактивной в ИК-диапазоне. Природа Фано резонанса в наноалмазах остается невыясненной. Было высказано предположение, что ИК поглощение рамановской модой в алмазе связано с проводящими состояниями на поверхности алмазных зерен. Появление этих состояний остается до конца непонятым: предположительно, эти состояния образуются из-за адсорбированной воды/кислорода и др. (так называемый *surface transfer doping mechanism* – легирование поверхностным зарядом [18–20]) на наводороженной поверхности наноалмазов [10] или из-за реконструкции поверхности наноалмазов [11]. В последнем случае, реконструкция приводит к появлению на поверхности своего рода трансполиацетилен-подобных фрагментов. Ранее была установлена корреляция между электрической проводимостью образцов наноалмазов и Фано-эффектом в ИК-поглощении. Было показано, что в образцах наноалмазов размером 8 нм одновременно присутствует как Фано-эффект, так и существенная электрическая проводимость ($\rho = 10^5$–10^6 Ом см), в то время как в наноалмазах размером менее 2 нм ни Фано-эффект, ни проводимость не наблюдаются [11].

1) e-mail: mkondrin@hppi.troitsk.ru

Чтобы выяснить природу проводящих состояний, нами были проведены *in situ* измерения ИК-спектров отражения наноалмазов, на которых при комнатной температуре наблюдался Фано-эффект, при нагреве в инертной атмосфере (в потоке сухого N_2) и на воздухе. Результаты этих исследований приведены в данном сообщении.

Фано-эффект заключается в когерентном взаимодействии оптически-активной (яркой) широкополосной моды с узкой оптически-неактивной (темной) модой. За счет взаимодействия между модами темная мода проявляется в оптических экспериментах в качестве пика специфической несимметричной формы. Хотя природа Фано-резонанса исключительно квантовая, возникающие эффекты могут быть смоделированы с помощью двух классических связанных осцилляторов, которые можно описать с помощью матричного уравнения [5, 9, 21, 22]:

$$\begin{pmatrix} \omega - \omega_1 - \mathrm{i}\gamma & g \\ g & \omega - \omega_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \mathrm{i} \begin{pmatrix} f_1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Здесь ω_1 и ω_2 – характерные частоты яркой и темной моды соответственно, γ – ширина яркой моды, g – константа взаимодействия между яркой и темной модами. Размерность этих констант, как и амплитуды движущей силы f_1 и ее частоты ω даны в энергетических единицах. Отклик системы x_i – безразмерный. Заметим, что движущая сила состоит из одной компоненты f_1, что указывает, что с внешним полем непосредственно взаимодействует только один осциллятор.

Решение этой системы выражается функцией:

$$\|x_1\|^2 = \frac{\|f_1\|^2 A(\omega - \omega_0 + \Gamma F)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}, \qquad (1)$$

где A, Γ, F, ω_0 – это функции зависящие, от частоты ω:

$$F = \frac{\omega - \omega_1}{\gamma}, \qquad (2)$$

$$\Gamma = \frac{g^2}{\gamma(1 + F^2)}, \qquad (3)$$

$$\omega_0 = \omega_2 + \Gamma F, \qquad (4)$$

$$A = \frac{1}{\gamma^2(1 + F^2)}. \qquad (5)$$

В то же время, вблизи частоты темной моды (бесконечно узкой в модели связанных осцилляторов) эти функции можно приравнять константам, сделав подстановку $\omega \to \omega_2$ в уравнении (2). Тогда уравнение (1) приобретает характерный несимметричный вид, описывающий Фано-профиль поглощения. Таким образом получим, что параметр A – это амплитуда поглощения, Γ и ω_0 – ширина и характерная частота линии поглощения, а F (параметр Фано) – коэффициент асимметрии этой линии. Типичный пример такого профиля поглощения приведен на рис. 1. В данном случае, с помощью этого профиля подгоняются экспериментальные данные поглощения в наноалмазах размером 8 нм, синтезированных из хлороадамантана при высоком давлении. Необходимо отметить, что асимметрия профиля приводит к появлению окна пропускания на частотах, выше характерной частоты Фано-резонанса.

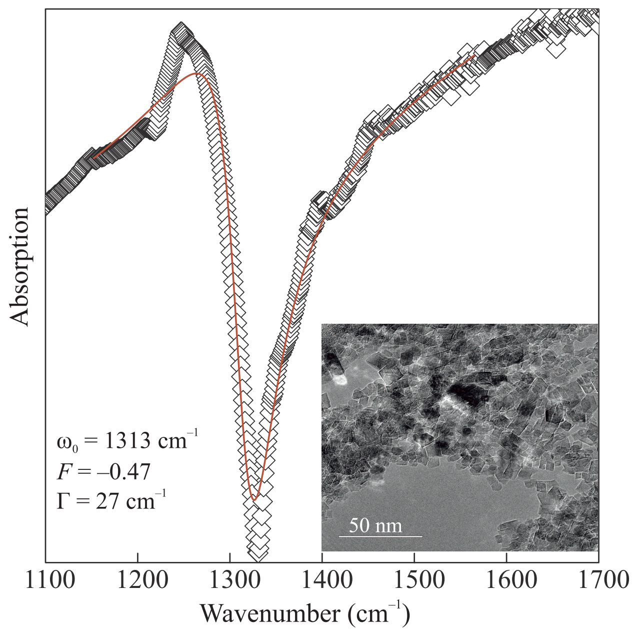

Рис. 1. (Цветной онлайн) Подгонка экспериментальных значений Фано-резонанса, наблюдаемого в наноалмазах размером 8 нм (ромб), теоретической зависимостью, описываемой уравнением (1) с линейным некогерентным фоном (красная сплошная кривая). Значения нелинейных параметров подгонки показаны на рисунке. Вставка: изображение наноалмазов исследованного образца, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

Следует сделать одно замечание по процедуре подгонки, показанной на рис. 1. Нами была использована формула (1) вместе с дополнительным некогерентным фоном, аппроксимируемым прямой линией. Как следует из формулы (1), коэффициент пропорциональности A для линии поглощения должен быть положительным. В процессе неконтролируемой подгонки экспериментальных данных этот коэффициент пропорциональности может оказаться отрицательным. В этом случае следует "позаимствовать" дополнительную спектральную плотность из некогерентного фона согласно формуле:

$$-\frac{(F+\Omega)^2}{(1+\Omega^2)}+(1+F^2)=F^2\frac{(1/F-\Omega)^2}{(1+\Omega^2)}, \qquad (6)$$

где $\Omega=(\omega-\omega_0)/\Gamma$. Это означает, что амплитуда Фано резонанса (равная -1) может быть конвертирована в положительное число (F^2) с одновременной заменой Фано-параметра $F\to -1/F$. Нужно отметить, что в предыдущей нашей работе [11] эти соображения не были учтены (амплитуда резонанса была отрицательной), что привело к неправильному значению параметра Фано. Необходимые исправления внесены на рис. 1 в параметр F.

2. Методика. ИК-исследования проводились в лаборатории геохимии ИГЕМ РАН. В экспериментах использован образец наноалмаза с размером зерен 8 нм (см. также [11]). Порошок наноалмаза наносился на алюминиевое зеркало, помещенное в термокамеру Linkam THMSG600 [23], управляемую температурным контроллером T95 [24]. Сборка, состоящая из фольги с насыпанным на нее образцом, сверху накрывалась прозрачным в ИК-диапазоне окном, сделанным из BaF_2, находящимся в тепловом контакте с нагревателем. Следовательно, нагрев образовавшейся полости был всесторонним и установившаяся температура внутри нее была постоянной. Чтобы откалибровать значения этой температуры, был предпринят эксперимент по известному фазовому переходу с температурой 289 °C, который при условиях нашего эксперимента был зарегистрирован в точке 288 °C. Таким образом, точность определения температуры была в пределах ± 1 градуса. Это значение находится в хорошем согласии с опубликованными ранее [25] данными, полученными при измерениях стандартных геологических образцов. ИК спектры регистрировались в геометрии "на отражение" с помощью ИК-микроскопа Lumos II; спектральное разрешение 2 см$^{-1}$; количество сканов от 600 до 1000 (5–10 мин). Эксперименты проводились как на воздухе в диапазоне от 22 до 400 °C, так и в инертной атмосфере при непрерывной продувке сухим N_2 в диапазоне от -80 до 380 °C; шаг по температуре от 20 до 50 °C. Спектры также регистрировались после цикла нагрева. Заметной зависимости результатов от конкретного режима нагрева не отмечено.

Для пошагового нагрева мы выбрали 8-нанометровые наноалмазы с наиболее простым и ярко выраженным Фано-резонансом. Как было отмечено выше, на наноалмазах диаметром меньше 2 нм Фано-эффект отсутствует, вместо него в этом диапазоне длин волн наблюдается несколько пиков ИК-поглощения [11]. В промежуточной области размеров картина смешанная – присутствует сильно модулированный пиками ИК-поглощения Фано-резонанс [11]. Таким образом, оптимальными оказались наиболее крупные из синтезированных наноалмазов.

3. Результаты. Экспериментальные спектры ИК отражения, полученные в результате ступенчатого нагрева, приведены на рис. 2, 3 в диапазоне температур -80–400 °C. В высокотемпературной части

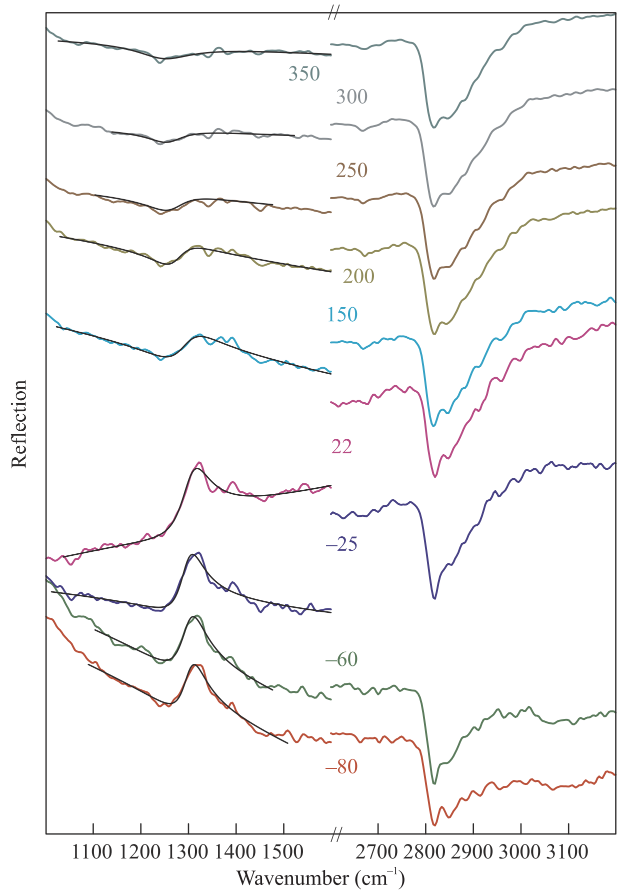

Рис. 2. (Цветной онлайн) ИК-спектры отражения образца наноалмаза размером 8 нм, полученные при нагреве в азотной атмосфере. Температура в °C приведена рядом с соответствующей кривой. Подгонка Фано-резонанса теоретической зависимостью описываемой уравнением (1) с линейным некогерентным фоном показана сплошными черными кривыми

этого диапазона наблюдалось полное исчезновение Фано-резонанса. Помимо Фано-резонанса в районе 1300 см$^{-1}$, при всех температурах наблюдается ИК-поглощение на частотах ≈ 3000 см$^{-1}$, обусловленное валентными колебаниями C-H связей; других ярко выраженных полос в наших образцах не наблюдалось. Наличие поверхностных C-H групп обычно для

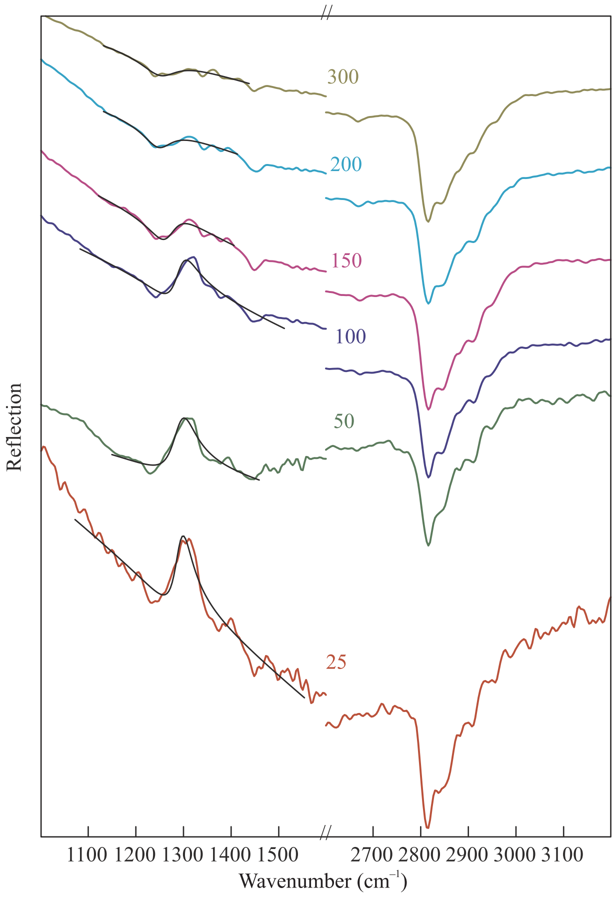

Рис. 3. (Цветной онлайн) ИК-спектры отражения образца наноалмаза размером 8 нм, полученные при нагреве на воздухе. Температура в °C приведена рядом с соответствующей кривой. Подгонка Фано-резонанса теоретической зависимостью, описываемой уравнением (1) с линейным некогерентным фоном, показана сплошными черными кривыми

наноалмазов. Отметим, что для наводороженных алмазных пленок отмечалось необратимое разрушение поверхности и исчезновение сопутствующего влияния поверхностного заряда на электропроводность при отжиге на воздухе до 230 °C [18]. Данный эффект очевидным образом связан с разрушением физисорбированных молекул воды/кислорода, так как при столь низких температурах отжига практически не наблюдается потерь H-содержащих поверхностных групп [26]. В наших же экспериментах сброс температуры после отжига с 380–400 °C до комнатной температуры как в инертной, так и воздушной атмосферах приводил к полному восстановлению Фано-эффекта. То, что Фано-эффект в наноалмазах "выживает" после их продолжительного отжига на воздухе при 250 °C, было ранее установлено в результате *ex situ* эксперимента [11].

Прежде чем перейти к обсуждению Фано-эффекта на отожженных образцах, следует сделать несколько замечаний по амплитуде спектров отражения. Можно было бы предположить постоянство коэффициента пропускания с точностью до независящей от температуры мультипликативной константы. Однако в эксперименте было обнаружено, что амплитуда C-H мод *растет* с температурой (см. также [27]). Данное поведение может объясняться вкладом излучательной способности образца (*emissivity*), но также может частично объясняться изменением поверхности насыпанного образца (перераспределение зерен и т.п.). Поэтому в нашей работе экспериментальные данные отнормированы на амплитуду C-H мод. Именно в таком масштабе и приведены экспериментальные данные на рис. 2, 3. В любом случае, изменение поправочного коэффициент невелико и в исследуемой области температур не превышает 2–3. Таким образом, для дальнейших рассуждений с точностью до порядка величины этот коэффициент существенной роли не играет.

Подгонка окна пропускания в левой части рис. 2, 3 показана сплошными черными линиями. Несмотря на значительное изменение формы и амплитуды линии в области температур −80–300 °C удается получить достаточно гладкое изменение параметров подгонки согласно уравнению (1). Некоторые из полученных параметров подгонки приведены в табл. 1 и на рис. 4. При температуре 350 °C подгонка все еще возможна, но значения параметров подгонки становятся нереалистичными; при более высоких температурах аппроксимация уже невозможна. На наш взгляд, это свидетельствует об (обратимом) разрушении Фано-резонанса при температурах выше 350°.

Как следует из полученных данных, наиболее сильно меняются значения Фано-параметра F (почти на порядок) и A, A_{corr} (на полтора порядка). Характерная частота ω_0 и ширина линии Γ меняются сравнительно слабо. Возникает интересный вопрос – чему в модели двух связанных осцилляторов соответствует такое изменение экспериментальных параметров? Заметим в этой связи, что хотя модель связанных осцилляторов активно обсуждается в литературе, но насколько нам известно, она ранее не применялась для количественной интерпретации экспериментальных данных (что во многом связано с опечатками, встречающихся в конечных формулах этой модели).

Как следует из уравнений (2)–(5), непосредственно из нелинейных параметров подгонки (ω_0, F, Γ), полученных в абсолютных единицах, можно вычислить только значение характеристической частоты

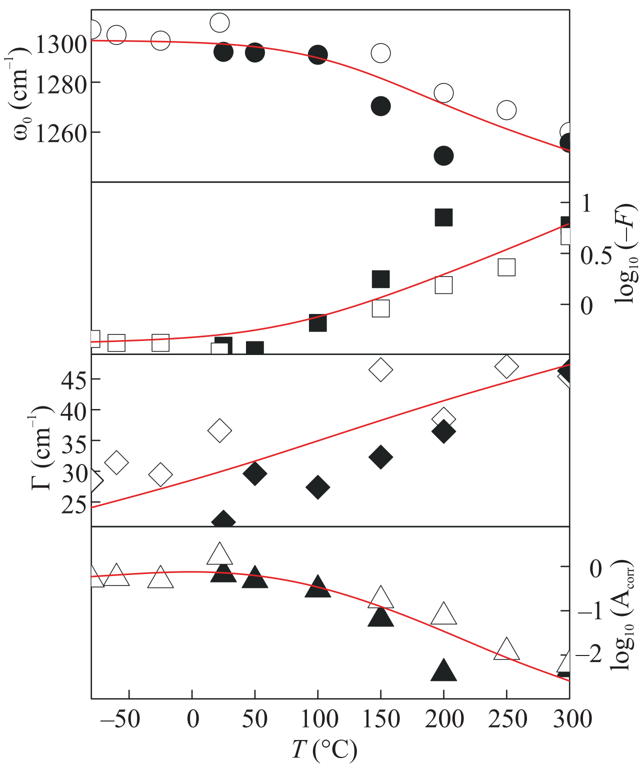

Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость параметров наблюдаемого в эксперименте Фано-резонанса (см. рис. 2, 3), полученных в результате подгонки уравнением (1). Сплошные красные линии схематически указывают тенденцию изменения параметров. Черные символы соответствуют данным, полученным на воздухе, белые – в азотной атмосфере

Таблица 1. Значения параметров Фано-резонанса, полученных из подгонки экспериментальных данных, зарегистрированных при различных температурах T. A – амплитуда пропускания, Γ и ω_0 – ширина и характерная частота линии поглощения, а F – Фано-параметр, A_{corr} – амплитуда пропускания, нормированная на амплитуду C-H мод (см. текст). Верхняя часть таблицы соответствует данным, полученным в азотной атмосфере, нижняя – на воздухе

T, °C	ω_0, см$^{-1}$	F	Γ, см$^{-1}$	A	A$_{\text{corr}}$
−80	1301.1	−0.457	28.4	0.006085	0.50716
−60	1298.9	−0.418	31.4	0.004372	0.54660
−25	1296.6	−0.419	29.4	0.004077	0.48777
22	1303.8	−0.344	36.6	0.010737	1.65199
150	1291.6	−0.911	46.4	0.002407	0.17193
200	1275.6	−1.545	38.4	0.001177	0.07362
250	1268.8	−2.310	47.0	0.000271	0.01170
300	1260.0	−4.666	45.4	0.000145	0.00608
25	1292.1	−0.393	21.7	0.005289	0.66112
50	1291.8	−0.355	29.6	0.003902	0.48778
100	1290.9	−0.658	27.3	0.005710	0.30054
150	1270.4	−1.767	32.2	0.001379	0.06571
200	1250.5	−7.124	36.4	0.000108	0.00387
300	1255.7	−5.982	46.3	0.000142	0.00475

темной моды ω_2 (она приведена на верхнем графике рис. 5). Как видно из рис. 5, в диапазоне температур −80–200 °C эта частота с хорошей точностью ($\pm 10\,\text{см}^{-1}$) совпадает с частотой рамановской моды алмаза, что свидетельствует об участии рамановской моды в появлении Фано-эффекта в наноалмазах.

В то же время, определение остальных параметров модели связано с получением температурной зависимости параметра γ (ширины яркой моды) из зависимости величины амплитуды Фано-резонанса A (уравнение (5)). Как отмечалось ранее, эта зависимость известна из экспериментальных данных с точностью до мультипликативной константы, и в качестве амплитуды мы берем откорректированное с учетом амплитуды C-H колебаний значение A_{corr}. Тем не менее, таким образом можно установить наиболее сильное *относительное* изменение любого из параметров модели. Эти параметры в условных единицах приведены на рис. 5.

Как следует из рис. 5, наиболее сильно (почти в 25 раз) меняется значение разности частоты яркой и темной моды $\omega_2 - \omega_1$. Следующим по величине изменения является константа взаимодействия между яркой и темной модами g, меняющаяся почти в 8 раз. Таким образом, напрашивается вывод, что основным фактором приводящем к изменению формы Фано-резонанса с ростом температуры является изменение частоты яркой моды. Из-за большой ширины этой моды установить ее местоположение в эксперименте не представляется возможным. В то же время изменение параметра расстройки частот яркой и темной моды $\omega_2 - \omega_1$ влияет на их параметр взаимодействия g.

Несколько слов следует сказать об абсолютном значении частоты яркой моды. По всей видимости, она незначительно отличается от частоты темной моды (которая, как было установлено выше, близка к частоте рамановской моды). Это вывод можно сделать из малого значения Фано-параметра, наблюдаемого в эксперименте. Следует также заметить, что на наноалмазах большего размера (порядка 30 нм) параметр расстройки $\omega_2 - \omega_1$ практически нулевой [10], что приводит к значению параметра Фано F, близкому к нулю и практически симметричному окну пропускания, наблюдаемому в эксперименте.

4. Выводы. В первую очередь, мы должны отметить впервые обнаруженную перестройку в широких пределах Фано-резонанса в наноалмазах (Фано-параметр меняется почти на порядок), вызванному

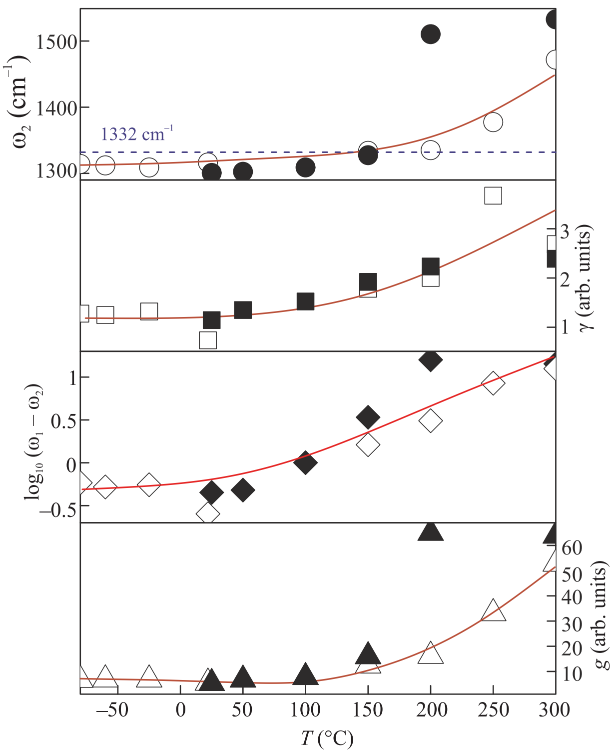

Рис. 5. (Цветной онлайн) Температурная зависимость параметров модели двух связанных осцилляторов. ω_2 – абсолютное значение частоты темной моды (прерывистая прямая на графике обозначает частоту рамановской моды алмаза); $\omega_1 - \omega_2$ частота расстройки между яркой и темной модами; γ – ширина яркой моды; g – константа взаимодействия между яркой и темной модами. Сплошные красные линии схематически указывают тенденцию изменения параметров. Черные символы соответствуют данным, полученным на воздухе, белые – в азотной атмосфере

изменением температуры. При этом отжиг наноалмазов, полученных из хлороадамантана при высоком давлении, приводит к подавлению Фано-эффекта при температурах выше 350 °C. В то же время понижение температуры до комнатной в азотной атмосфере приводит к обратимому восстановлению этого эффекта. Для изученных образцов подобное поведение позволяет считать маловероятным эффект легирования поверхностным зарядом как движущего фактора, приводящего к возникновению Фано-резонанса. Исследование параметров Фано-эффекта приводит к заключению, что наиболее сильное влияние на изменение формы Фано-резонанса оказывает параметр расстройки (разница частот между темной и ИК-активной модами), который меняется более чем на порядок в исследованной области температур. При этом по абсолютной величине частота темной моды в области температур до 200 °C с хорошей точностью совпадает с частотой рамановской моды алмаза.

Мы благодарим Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант # 20-52-26017) и Степана Стехлика (Dr. Stepan Stehlik) за содержательную дискуссию.

1. U. Fano, Il Nuovo Cimento (1924-1942) **12**, 154 (1935).
2. U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
3. B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong, Nature Mater. **9**, 707 (2010).
4. F. J. García de Abajo, Rev. Mod. Phys. **79**, 1267 (2007).
5. M. F. Limonov, M. V. Rybin, A. N. Poddubny, and Y. S. Kivshar, Nature Photon. **11**, 543 (2017).
6. M. I. Tribelsky and A. E. Miroshnichenko, Phys.-Uspekhi **65**, 40 (2022).
7. F. Lapointe, E. Gaufrès, I. Tremblay, N. Y.-W. Tang, R. Martel, and P. Desjardins, Phys. Rev. Lett. **109**, 097402 (2012).
8. P. Gu, X. Cai, G. Wu, C. Xue, J. Chen, Z. Zhang, Z. Yan, F. Liu, C. Tang, W. Du, Z. Huang, and Z. Chen, Nanomaterials **11**, 2039 (2021).
9. M. F. Limonov, Adv. Opt. Photonics **13**, 703 (2021).
10. O. S. Kudryavtsev, R. H. Bagramov, A. M. Satanin, A. A. Shiryaev, O. I. Lebedev, A. M. Romshin, D. G. Pasternak, A. V. Nikolaev, V. P. Filonenko, and I. I. Vlasov, Nano Lett. **22**, 2589 (2022).
11. E. Ekimov, A. A. Shiryaev, Y. Grigoriev, A. Averin, E. Shagieva, S. Stehlik, and M. Kondrin, Nanomaterials **12**, 351 (2022).
12. V. A. Davydov, A. V. Rakhmanina, S. G. Lyapin, I. D. Ilichev, K. N. Boldyrev, A. A. Shiryaev, and V. N. Agafonov, JETP Lett. **99**, 585 (2014).
13. E. Ekimov, S. Lyapin, Y. Grigoriev, I. Zibrov, and K. Kondrina, Carbon **150**, 436 (2019).
14. E. Ekimov, M. Kondrin, S. Lyapin, Y. Grigoriev, A. Razgulov, V. Krivobok, S. Gierlotka, and S. Stelmakh, Diam. Relat. Mater. **103**, 107718 (2020).
15. E. Ekimov, K. Kondrina, I. Zibrov, S. Lyapin, M. Lovygin, and P. Kazanskiy, Materials Research Bulletin **137**, 111189 (2021).
16. M. V. Kondrin, I. P. Zibrov, S. G. Lyapin, Y. V. Grigoriev, R. A. Khmelnitskiy, and E. A. Ekimov, ChemNanoMat **7**, 17 (2021).
17. E. A. Ekimov and M. V. Kondrin, Phys.-Uspekhi **60**, 539 (2017).
18. F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley, Phys. Rev. Lett. **85**, 3472 (2000).
19. W. Chen, D. Qi, X. Gao, and A. T. S. Wee, Progress in Surface Science **84**, 279 (2009).

20. K. G. Crawford, I. Maini, D. A. Macdonald, and D. A. Moran, Progress in Surface Science **96**, 100613 (2021).
21. Y. S. Joe, A. M. Satanin, and C. S. Kim, Phys. Scr. **74**, 259 (2006).
22. B. Gallinet and O. J. F. Martin, Phys. Rev. B **83**, 235427 (2011).
23. THMSG600 Temperature Controlled Geology Stage. User Guide, Linkam Scientific Instruments, https://linkamscientific.squarespace.com/archivemanuals.
24. PE95/T95 System Controller. User Guide, Linkam Scientific Instruments, https://linkamscientific.squarespace.com/archivemanuals.
25. V. Y. Prokof'ev, I. A. Baksheev, F. Y. Korytov, and J. Touret, Comptes Rendus Geoscience **338**, 617 (2006).
26. A. P. Koscheev, *Gas desorption from detonation nanodiamonds during temperature-programmed pyrolysis*, in *Carbon Nanomaterials for Gas Adsorpton*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., N.Y. (2012), p. 219.
27. A. Maturilli, A. A. Shiryaev, I. I. Kulakova, and J. Helbert, Spectrosc. Lett. **47**, 446 (2014).