

СЛОЖНЫЕ ДОПИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ НИОБИЯ С ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

*В.В. Коновалова, аспирант, **Р.М. Закалюкин, доцент,

*Д.В. Дробот, заведующий кафедрой, В.В. Фомичев, проректор по научной работе

* кафедры Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова

** кафедры Электротехники, электроники и микропроцессорной техники

им. А.В. Нетушила

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: v_konvalova@mail.ru

В системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) синтезированы и охарактеризованы новые соединения $\text{Li}_6\text{MNb}_4\text{O}_{14}$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$). Найдены удельная проводимость и энергия активации каждого соединения, а также образца $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, легированного оксидом титана. Произведено сравнение спектров ИК поглощения исследуемых соединений и изотопозамещенных по литию и цинку образцов $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$.

The novel compounds $\text{Li}_6\text{MNb}_4\text{O}_{14}$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) have been synthesized and characterized in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) system. The synthesized phases were investigated by XRD, DTA and the chemical analysis. Specific conductivity and energy of activation of each compounds and the sample that doping by titanium oxide has been found. Comparison of absorption IR-spectra of investigated compounds and of samples $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ having isotope on lithium and zinc has been compared.

Ключевые слова: литий цинк ниобат, литий магний ниобат, ионная проводимость.

Keywords: $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$, ionic conductivity

В настоящее время одной из актуальных задач химии твердого тела является получение новых твердотельных ионопроводящих материалов с высокой ионной проводимостью. Особое значение имеют суперионные соединения с проводимостью по ионам лития, т.к. до сих пор существуют проблемы в технологии получения компактных и безопасных литиевых аккумуляторов, а также в улучшении их качеств. Суперионные проводники занимают особое место в сфере промышленного производства материалов для народного хозяйства и социальной сферы. Основными потребителями редкометаллической продукции являются наиболее динамично развивающиеся секторы промышленности: элементная база микропроцессорной техники, микроэлектроника, конструкционные материалы авиационной, космической, подводной техники, ядерно-энергетический комплекс и т.д. Перспективные материалы с необходимыми характеристиками могут быть получены в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (где $M = \text{Zn}, \text{Mg}$).

Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ подробно описаны: установлено существование четырех фаз: Li_3NbO_4 [1], $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [2], LiNb_3O_8 [3] и $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$ [4], причем $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ является классическим представителем нелинейнооптических материалов [5]. В двойной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}$ также установлено существование четырех фаз: Li_6ZnO_4 [6], Li_4ZnO_3 [7], Li_2ZnO_2 [8], $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ [9]. В двойной системе $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ описаны четыре фазы: $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ и ZnNb_2O_6 [10], $\text{Zn}_7\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ [11], $\text{Zn}_2/3\text{Nb}_{34/3}\text{O}_{29}$ [12]. В двойной системе $\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ описаны пять фаз: $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ [13], $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ [14], MgNb_2O_6 [15],

$\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ [16] и $\text{Mg}_{0.66}\text{Nb}_{11.33}\text{O}_{29}$ [17].

В тройной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ описан сложный оксид LiZnNbO_4 тетрагональной сингонии со структурой, производной от шпинели [18]. В тройной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ описан сложный оксид $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ ромбической сингонии [19].

Работа посвящена разработке метода синтеза и исследованию свойств ранее не описанных фаз в системах $\text{Li}-\text{Zn}-\text{Nb}-\text{O}$ ($\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$) и $\text{Li}-\text{Mg}-\text{Nb}-\text{O}$ ($\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$).

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали карбонат лития Li_2CO_3 , оксид цинка ZnO , оксид ниобия Nb_2O_5 и оксид титана TiO_2 (все реагенты квалификации «ОСЧ»). Шихта для получения соединений $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$ приготовлена из предварительно полученных двойных и тройных оксидов LiNbO_3 , Li_3NbO_4 , LiZnNbO_4 или $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$, идентификацию которых проводили методом рентгенофазового анализа с привлечением компьютерной базы данных PCPDFWIN. Оценку интенсивности линий на полученных рентгенограммах проводили по 100-балльной шкале, а для расчёта параметров решётки использовали пакет GSAS с интерфейсом EXPGUI. Был проведен полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Ритвельда с учетом известных структур.

При получении $\text{Li}_6\text{MnNb}_4\text{O}_{14}$ (где $M = \text{Zn}, \text{Mg}$) метаниобат лития $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ брали с 5%-ым недостатком, так как при стехиометрическом соотношении исходных компонентов образовывался двухфазный образец,

содержащий $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$. Для синтеза образца 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 использовали полученный $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ и оксид титана. Механические смеси исходных реагентов тщательно перемешивали с этиловым спирте в яшмовой ступке, а затем прессовали в таблетки при давлении 4 МПа. Отжиг проводили в муфельной печи при температуре 1050 °С в течении 100 часов с последующей закалкой в жидкий азот.

Полученные фазы идентифицированы методами высокотемпературного рентгенофазового анализа (дифрактометр «Shimadzu XDR-6000» с излучением $\text{Cu K}\alpha$, графитовым монохроматором и высокотемпературной приставкой НА 1001). Интенсивности рентгеновских рефлексов записывали при температурах от 25°С до 1100°С в диапазоне углов 2θ от 6° до 60°, с шагом 0.02° и усреднением в точке 1 секунда.

Дифференциально-термический анализ (дериватограф «Ulvak Sinku-Riko TA 7000») выполнен в интервале температур от 20 до 1200°С со скоростью нагрева ~5°С/мин, эталоном служил оксид алюминия.

Электрофизические измерения проводили методом импедансной спектроскопии (RLC-метр «Agilent 4284 А»). Образцы, приготовленные по керамической технологии, имели вид таблеток толщиной 1.6 мм и диаметром 14 мм, электроды графитовые. Измерения проводили на воздухе в интервале температур 25–300°С (для цинковых образцов) или 25–700°С (для магниевого образца) и диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц.

Спектры ИК поглощения зарегистрированы на ИК Фурье-спектрометре (Bruker,

Equinox 55) в области до 100 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с КВг или суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке. Разрешение – 0.5 см^{-1} , число сканов – 32.

С целью корректного отнесения зарегистрированных полос к колебаниям различных катионных подрешеток были получены образцы $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, изотопозамещенные по литию (^6Li – ^7Li) и цинку (^{65}Zn – ^{68}Zn). Для синтеза изотопозамещенных образцов использовали Li_2CO_3 и ZnO с содержанием основного изотопа не менее 95 ат. %.

Химический анализ проводили на спектрометре с индукционной плазмой (JY-38P фирмы Jobin Yvon, Франция), оснащенном монохроматором с линейной дисперсией 0.56 нм/мм, высокочастотным (27.12 МГц) генератором мощностью 1.5 кВт и фотоэлектрической регистрацией интенсивности излучения спектров. При выполнении анализа последовательно измеряли интенсивность аналитических линий лития, цинка и ниобия в растворах сравнения и подготовленных для анализа растворах проб. Анализ выполнен Испытательным аналитико-сертификационным центром ГИРЕДМЕТА.

Обсуждение результатов

Установлено, что получены однофазные образцы состава $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$. Рентгенограммы полученных фаз представлены на рис. 1 и 2.

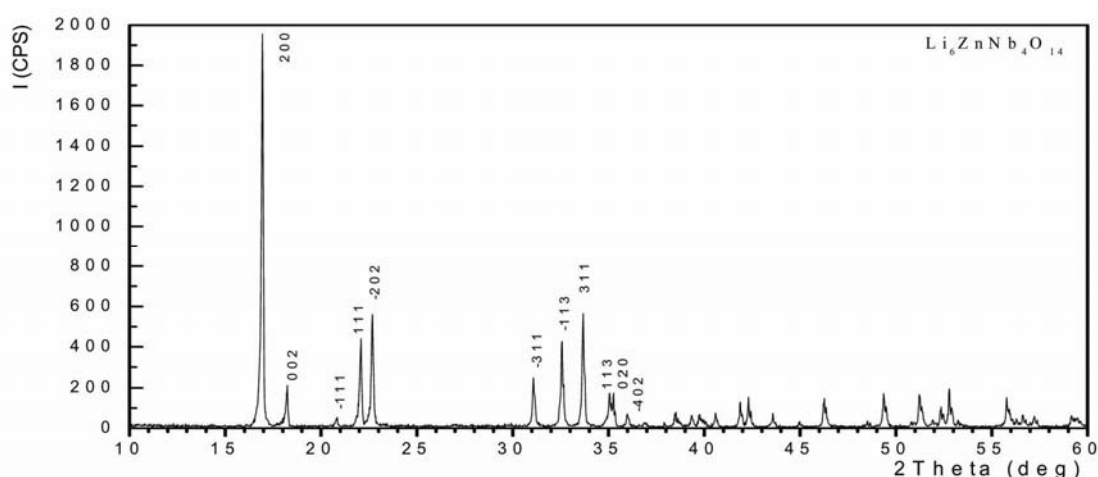
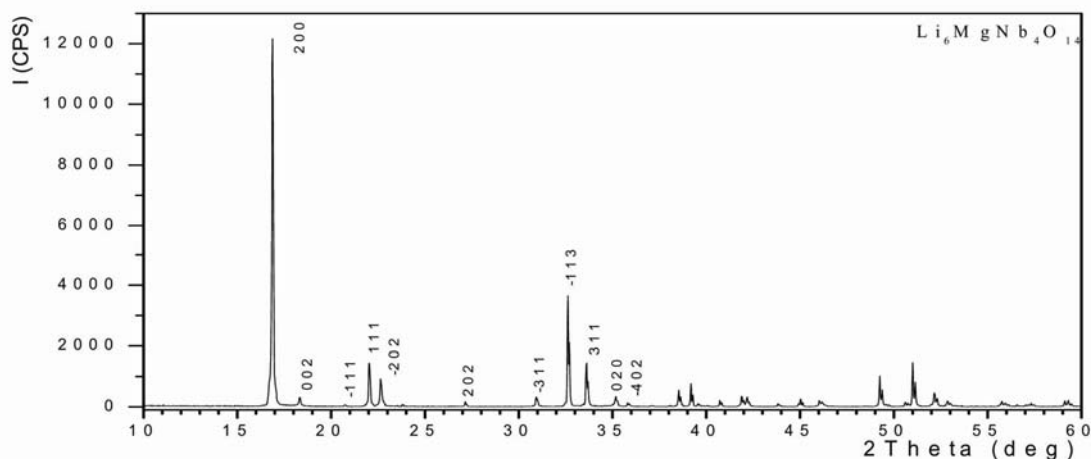


Рис. 1. Рентгенограмма $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$.

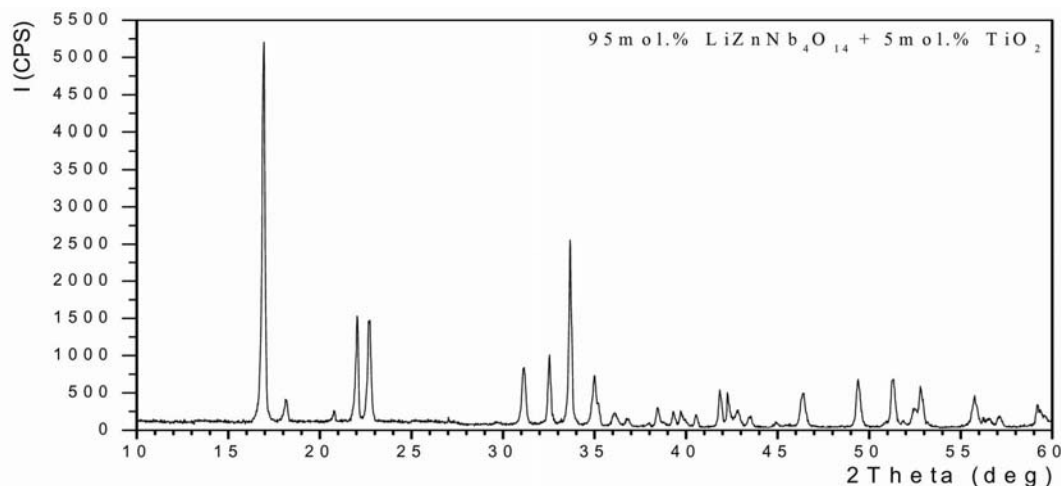
Химический анализ полученного образца $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ показал совпадение с рассчитанным стехиометрическим составом. Результаты анализа представлены в табл. 1.

Соединение $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ было пролеги-

ровано оксидом титана TiO_2 в количестве 5 мол.%. Отсутствие на рентгенограмме образца пиков, соответствующих оксиду титана, говорит о том, что последний полностью вошел в кристаллическую решетку $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ (рис. 3).

Рис. 2. Рентгенограмма $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$.Таблица 1. Химический анализ соединения $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$

Катион	Nb	Zn	Li
Теоретическое значение, масс.%	52.90	9.30	5.93
Практическое значение, масс.%	52.3 ± 0.8	9.5 ± 0.3	5.9 ± 0.2

Рис. 3. Рентгенограмма 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 .

Данные термогравиметрического исследования (рис. 4) позволили заключить, что соединение $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ существует при температуре выше $904 \pm 5^\circ\text{C}$, испытывает необратимый фазовый переход при $958 \pm 5^\circ\text{C}$, плавится конгруэнтно при $1145 \pm 5^\circ\text{C}$. При охлаждении до $843 \pm 5^\circ\text{C}$ фаза распадается на исходные вещества. Закалка от температуры выше 960°C ведет к получению рассматриваемой фазы в метастабильном состоянии при комнатной температуре.

По результатам термогравиметрического исследования образца, содержащего 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 , можно сказать, что легирование соединения $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ оксидом титана незначительно увеличивает температуру фазового перехода (до 971°C) и уменьшает температуру плавления (до 1125°C).

Термогравиметрическое и высокотемпературное рентгеновское исследования образца

$\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$ показали, что соединение при нагреве до 1100°C не претерпевает фазовых превращений. Рентгенограмма при температуре 1100°C содержит наряду с отражениями исследуемого соединения рефлексы, присущие фазам $\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ и $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$, что свидетельствует об инконгруэнтном характере плавления соединения.

Для механической смеси исходных соединений Li_3NbO_4 , LiNbO_3 , LiZnNbO_4 , соответствующих составу $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, высокотемпературный РФА показал наличие взаимодействия уже при 650°C с образованием незначительного количества неидентифицированного соединения, которое распадается при 950°C с образованием $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$. Соединение $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ при температуре 1050°C претерпевает полиморфный переход, что соответствует очень слабому эффекту на дериватограмме и фиксируется изменением дифрактограммы.

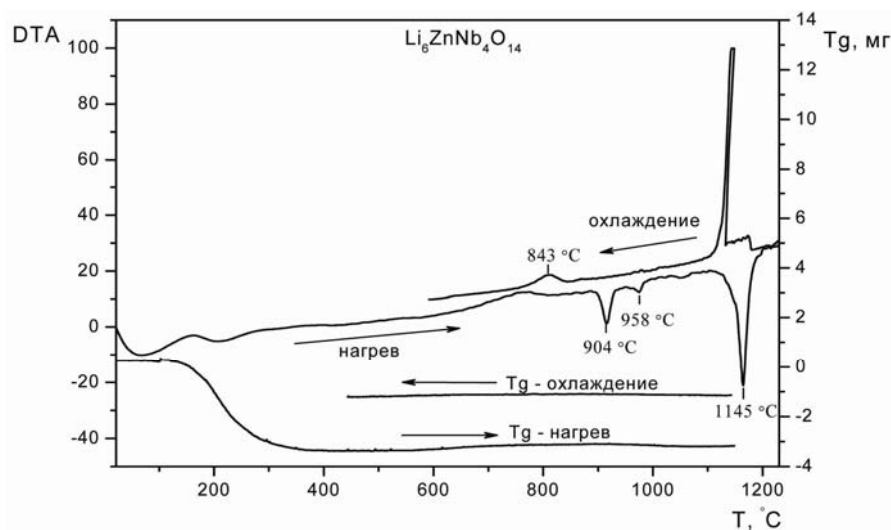


Рис. 4. Дериватограмма $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$.

Методом полного комплексного импеданса определили активное сопротивление керамических образцов $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 , $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$. В качестве легирующей добавки был выбран оксид титана. Поскольку степень окисления титана (+IV) ниже степени окисления ниобия (+V), это может создать дополнительные вакансии по

кислороду, и, следовательно, увеличить значение IV удельной ионной проводимости фазы.

На рис. 5 представлен годограф фазы $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ при температуре 300 °C. Объемное сопротивление R_v образца нашли по пересечению двух дуг окружностей с осью R – действительной части импеданса.

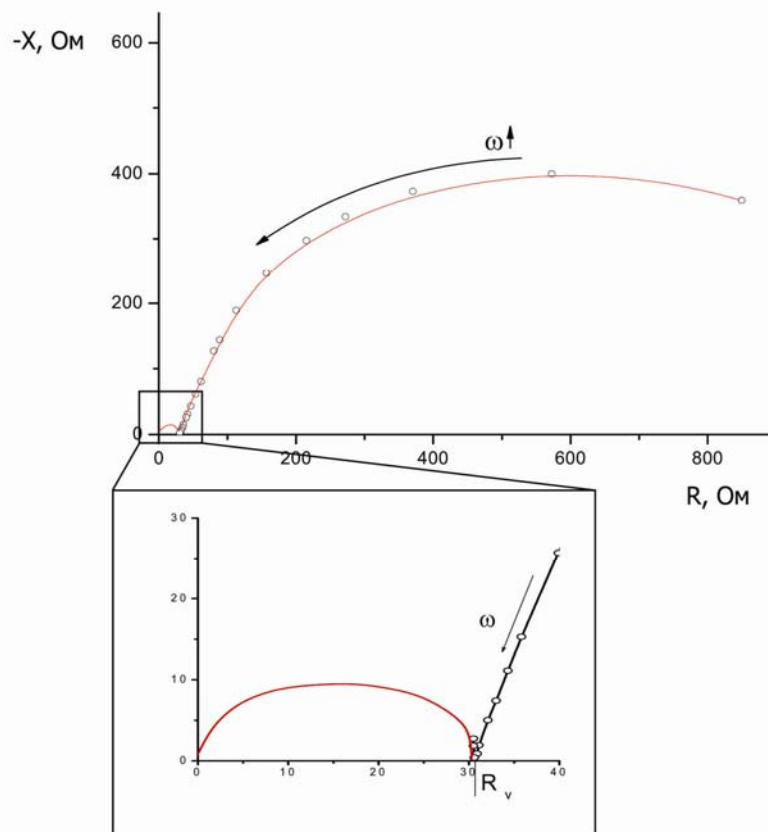


Рис. 5. Годограф импеданса $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ при 300 °C.

По температурной зависимости проводимости исследуемых образцов (уравнение Аррениуса-Френкеля) определили энергии их

активации (рис. 6 и 7).

Удельная проводимость и энергия активации для каждого образца представлены в табл. 2.

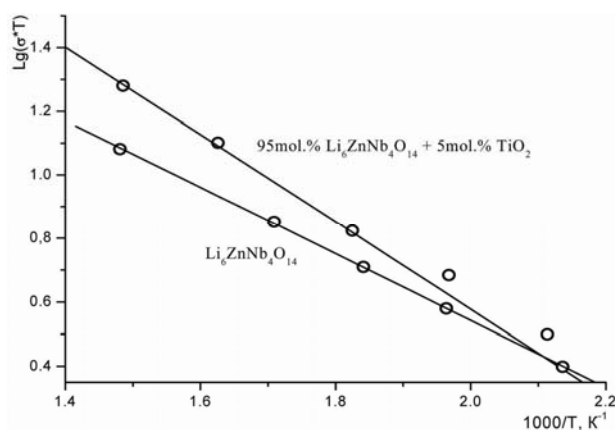


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ и 95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2 .

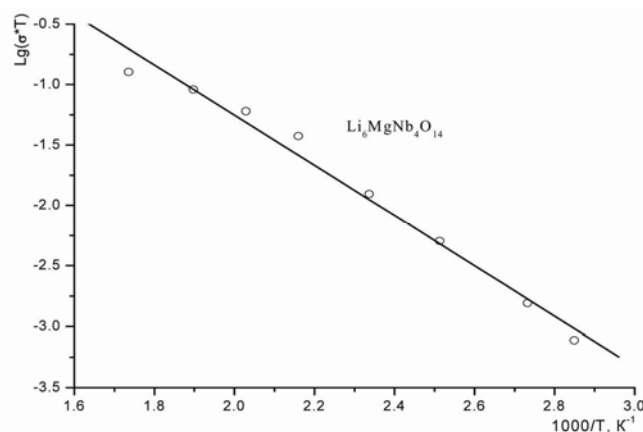


Рис. 7. Температурная зависимость проводимости $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$.

Таблица 2. Электрофизические характеристики керамических образцов

Образец	Удельная проводимость $\sigma_{\text{уд}}$, См/см	Энергия активации E_a , эВ
$\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.16 ± 0.01
95mol.% $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ + 5mol.% TiO_2	$2.1 \cdot 10^{-2}$	0.27 ± 0.01
$\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	0.30 ± 0.01

Сравнение спектров ИК поглощения исследуемых соединений и изотопозамещенных образцов показывает, что практически

все полосы поглощения фазы $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$ (рис. 8) смещены в высокочастотную область на $8\text{--}12\text{ см}^{-1}$ по сравнению с $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$.

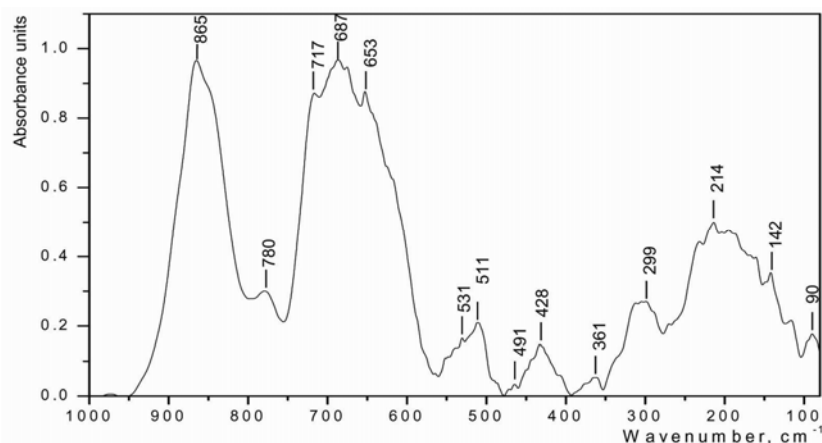


Рис. 8. Спектры ИК поглощения $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$.

В то же время, сравнение изотопозамещенных по литию и цинку образцов позволяет разделить всю спектральную область колебаний ниобатов на две части. В высокочастотной области (выше 600 см^{-1}) зарегистрированы полосы поглощения, не испытывающие изотопического эффекта при замене изотопов лития или цинка. Эти полосы отнесены к преимущественно валентным колебаниям ниобий–кислородной подрешетки кристалла. В длинноволновой области спектра зарегистрированы изменения колебательных частот, которые позволяют отнести соответствующие полосы к колебаниям различных катионных подрешеток. При замене цинка-65 на цинк-68 изотопический эффект демонстрируют полосы при $620\text{--}570$ и 540 см^{-1} . Изотопозамещение по литию приводит к сдвигу полос при $520\text{--}515$,

$365\text{--}353\text{ см}^{-1}$. Полоса при $448\text{--}435\text{--}425\text{ см}^{-1}$ чувствительна к изотопозамещению как по литию, так и по цинку в спектрах по ряду ${}^6\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14} - {}^7\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14} - {}^7\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$. При переходе к соединению магния этой полосе соответствует частота колебания 433 см^{-1} . Судя по всему, эта полоса отвечает сложному колебанию с участием всех легких катионов. Помимо прочего, в соединении магния отчетливо зарегистрированы полосы с частотами 299 и 214 см^{-1} . В спектрах образцов с цинком им соответствуют размытые полосы при ~ 315 и 210 см^{-1} . Измеренные значения частот колебаний катионов литиевой подрешетки согласуются с полученными значениями ионной проводимости по литию [20, 21]. Повышение частот колебаний в спектре магниевой фазы согласуется с понижением ионной проводимости

при замене цинка на магний.

Выводы

Синтезированы сложные оксиды ниобия состава $\text{Li}_6\text{MgNb}_4\text{O}_{14}$, $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, а также $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$, допированный оксидом титана (5 % мол.). Выполнено комплексное исследование полученных фаз. Результаты электрофизических исследований свидетельствуют о наличии у всех фаз катионной проводимости. Переход от соединения магния к цинку ведет

к заметному росту проводимости. Частичное гетеровалентное замещение в структуре $\text{Li}_6\text{ZnNb}_4\text{O}_{14}$ на титан приводит к дальнейшему росту проводимости. Полученные изменения в значениях проводимости и энергии активации коррелируют с частотами колебаний катионных подрешеток.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 07-03-01054а.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Blasse, G. New types of cation order in the structure of Li_3SbO_4 and Li_3NbO_4 / G. Blasse // Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine chemie. – 1963. – Vol. 326. – P. 44.
2. Abrahams, S. C. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal x-ray diffraction study at 24°C / S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – Vol. 27. – P. 997.
3. Lundberg, M. The crystal structure of LiNb_3O_8 / M. Lundberg // Acta chem. scand. – 1971. – Vol. 25, № 9. – P. 3337.
4. Powder Diffraction File Card №300757, International Center for Diffraction Data, 1601 Park Ln., Swarthmore, PA 19081
5. Веневцев, Ю. Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов. – М.: Наука, 1982. – 224 с.
6. Untenecker, H. Ein neues oxozincat: Li_6ZnO_4 / H. Untenecker, R. Hoppe // Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine chemie. – 1987. – Vol. 551. – P. 147–150.
7. Jansen, M. Zur kenntnis der Systeme $\text{Li}_2\text{O}/\text{CoO}$ und $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZnO}$ / M. Jansen, P. Kastner, R. Hoppe // Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1975. – Vol. 414. – P. 69–75
8. Electrical properties of ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}$ / K. Tsukamoto [et al.] // J. Mater. Sci. – 1984. – Vol. 19, № 8. – P. 2493.
9. Henseler, U. $\text{Li}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ eine neue defektvariante der flussspatstruktur verzwillingung und systematische verwachsung mit Li_6ZnO_4 / U. Henseler, M. Jansen // Zeitschrift fuer Kristallographie – 1999. – Vol. 214. – P. 550–557.
10. Pollard, A. J. Note on the system niobium oxide–zinc oxide / A. J. Pollard // J. Amer. Ceram. Soc. – 1961. – Vol. 44, № 12. – P. 630.
11. Harrison, R. W. The formation of a zinc oxide – niobium pentoxide spinel / R. W. Harrison, E. J. Delgrosso // J. Electrochem. – 1963. – Vol. 110, № 3. – P. 205.
12. Norin, R. Note on the phase composition of the $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system / R. Norin, B. Dahlen // Acta chem. scand. – 1969. – Vol. 23, № 12. – P. 1826.
13. Powder Diffraction File Card №832116, International Center for Diffraction Data, 1601 Park Ln., Swarthmore, PA 19081.
14. Powder Diffraction File Card №381459, International Center for Diffraction Data, 1601 Park Ln., Swarthmore, PA 19081.
15. Abbattista, F. Ricerca sui metaniobati MgNb_2O_6 , MgNb_2O_6 e sui rispettivi prodotti di riduzione $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$ e $\text{MgNb}_2\text{O}_{3,67}$ / F. Abbattista, P. Rolando // Annali di chimica. – 1971. – Vol. 61, № 196. – P. 196–205.
16. Kasper, H. Die Tripseudobrookitphasen $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ und $\text{Mg}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, ein neuer strukturtypus, und die lichtabsorption von Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} im pseudobrookit- und tripseudobrookitgitter / H. Kasper // Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine chemie. – 1967. – Vol. 354. – P. 208–214.
17. Norin, R. Note on the Phase Composition of the $\text{MgO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ System / R. Norin, C.-G. Arbin, B. Noland // Acta Chem. Scand. – 1972. – Vol. 26, № 8. – P. 26.
18. Relationship between crystal structure and electric properties for lithium-containing spinels / C. Gonzalez [et al.] // Materials Research Bulletin. – 1994. – Vol. 29, № 8. – P. 903–910.
19. Synthesis and structures of the partially ordered rock salt phases, $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$: M = Mg, Co, Ni; X = Nb, Ta, Sb / G. C. Mather [et al.] // J. of Materials Chemistry. – 1995. – Vol. 5, № 8. – P. 1177–1182.
20. Phase stability and ionic conductivity of NASICON-like phases in $\text{ScPO}_4-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ ternary system / M. Zhuravleva, R. Zakalyukin, V. Fomichev, A. Novoselov, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Zimina // J. Rare Earths – 2006. – Vol. 24. – P. 162–166.
21. NASICON-like phases in $\text{ScPO}_4-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ quasiternary system / M. Zhuravleva, R. Zakalyukin, V. Fomichev, A. Novoselov, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Zimina // Mater. Res. Soc. – 2006. – Vol. 26. – P. 936.