

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 537.312.6;621.315.57;66.095.26;678

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИТЫ С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2023 г. В. А. Кузнецов^{a, b, *}, А. А. Федоров^{a, b}, Б. Ч. Холхоев^c,
Е. Н. Ткачев^a, А. С. Буинов^c, В. Ф. Бурдуковский^c

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bНовосибирский государственный технический университет, пр-т Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

^cБайкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

Поступила в редакцию 25.08.2022 г.

После доработки 26.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Получены и охарактеризованы высокотемпературные композиционные материалы на основе одностенных углеродных нанотрубок в полимерной матрице полибензимидазола с массовым содержанием нанотрубок от 1 до 5%. Пленочные образцы композитов получены методом полива из раствора дисперсий нанотрубок в 2%-ном растворе полибензимидазола в N-метил-2-пирролидоне. Исследованы температурные зависимости электросопротивления композитов в диапазоне от комнатной температуры до 300°C в условиях высокого вакуума при давлении $<1 \times 10^{-3}$ Па. Показано, что первый цикл нагрева до 300°C приводит к увеличению электросопротивления образцов при комнатной температуре, связанному с десорбцией кислорода с нанотрубок. Для композитов с 5 и 1 мас. % нанотрубок изменение составило около 1.4 и 500 раз соответственно. Такое увеличение является обратимым – при помещении образцов на воздух электросопротивление релаксирует к исходному значению. О термической стабильности композитов говорит повторяемость последующих циклов нагрева и данные термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: полибензимидазол, энергия активации, электросопротивление, теплостойкие полимеры

DOI: 10.31857/S0044457X22601511, EDN: LPLQSM

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одной из актуальных проблем сенсорной электроники является создание чувствительных элементов тензорезисторов на основе полимерных композитов, в том числе высокотемпературных [1]. Для создания таких композитов перспективными являются материалы в виде полимерной матрицы с распределенными в объеме электропроводящими наполнителями. Данные материалы в ближайшее время могут найти применение в производстве не только экспериментальных лабораторных образцов, но и реальных сенсорных элементов датчиков различных механических величин для рынка [2–6].

В качестве электропроводящих наполнителей в подавляющем большинстве работ из-за доступности и уникальных качеств используются углеродные наноструктурированные наполнители, такие как много- и одностенные углеродные нанотрубки, высокорасщепленные графиты, графитовые нанопластины или графитовая сажа [7–14], при-

дающие конечным композитам улучшенные не только электропроводящие свойства, но и механические. В качестве самих полимерных матриц к настоящему моменту исследован целый ряд полимеров, таких как полиметилметакрилат, термопластичный полиуретан, полистирол, эпоксидная смола, полиамид и др. [8, 15].

Для высокотемпературных приложений на сегодняшний день имеются результаты по созданию тензорезисторов на основе полиимида [1, 16]. Однако более перспективным полимером за счет больших возможных температур эксплуатации является полибензимидазол (ПБИ), для которого характерны температура стеклования $>350^\circ\text{C}$ и температура длительного использования на воздухе с сохранением механических свойств $\sim 300^\circ\text{C}$ с возможностью кратковременных нагревов до 500°C [17–19]. Одними из перспективных электропроводящих наполнителей для ПБИ являются углеродные нанотрубки, поскольку ПБИ способен за счет сопряженной ароматической системы стаби-

лизировать углеродные нанотрубки в коллоидных дисперсиях, препятствуя их агрегации за счет π - π -взаимодействия, что способствует гомогенному распределению наполнителя в полимерной матрице [20, 21]. С точки зрения практических применений композитов на основе ПБИ в сенсорной тензорезистивной электронике, где необходимы большие удлинения при разрыве, в составе ПБИ необходимо наличие гибких сегментов. Этому условию в семействе полибензимидазолов хорошо удовлетворяет поли-2,2'-*n*-оксидифенилен-5,5'-добензимидазол (ОПБИ), который имеет более эластичную макромолекулярную цепь по сравнению с традиционными ПБИ за счет наличия мостиковой эфирной группы.

Таким образом, разработка новых полимерных композиционных материалов на основе ОПБИ и углеродных нанотрубок для задач высокотемпературной электроники с температурами эксплуатации вплоть до 300°C в целом, и для задач создания высокотемпературных чувствительных к механической деформации сенсорных элементов, в частности, является перспективной.

Цель настоящей работы – синтез и характеристика электропроводящих пленочных композиционных материалов на основе матрицы ОПБИ с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) в качестве электропроводящей фазы и исследование температурных зависимостей электросопротивления композитов в диапазоне температур от комнатной до 300°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ОПБИ и композитов. ОПБИ получали высокотемпературной поликонденсацией 3,3'-диаминобензидина (ДАБ, $\geq 97\%$, Sigma-Aldrich) и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида (ДКДФО, 99%, Aldrich) в реагенте Итона аналогично ранее описанным методикам [22–26]. Спектр ^1H ЯМР ОПБИ (DMCO-d₆, δ , м.д.): 13.0 (N–H), 7.3–8.3 (C_{Ar}–H). Рассчитано для элементарного звена ОПБИ C₂₆H₁₆N₄O (%): C 78.00; H 4.00; N 14.00. Найдено (%): C 77.79; H 4.43; N 13.94.

Дисперсии ОУНТ получали ультразвуковой обработкой нанотрубок в 2%-ном растворе ОПБИ в *N*-метил-2-пирролидоне (МП, ХимРеактивСнаб). Полученные гомогенные дисперсии с различным содержанием ОУНТ равномерно распределяли на стеклянных подложках и сушили в течение 12 ч при 60°C. Далее пленки снимали с подложек и высушивали дополнительно в течение 12 ч при 100°C и такое же время при 200°C.

Методы исследования. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Alpha (Bruker Optik GmbH) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Образцы снимали в виде таблеток с KBr. Спектры

^1H ЯМР полимеров регистрировали на спектрометре Varian Inova 400 с рабочей частотой 400 МГц. В качестве растворителя использовали DMCO-d₆, внутренний стандарт – TMS. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе STA 449 C14/G Jupiter (Netzsch) в атмосфере аргона при скорости нагрева 10 град/мин.

Температурные зависимости электросопротивления композитов измеряли в оригинальной установке в условиях высокого вакуума при давлении $< 1 \times 10^{-3}$ Па. Скорость нагрева и охлаждения не превышала 0.4 град/мин. Экспериментальные образцы представляли собой полоски композитов размерами около 2 × 8 мм и толщиной ~50 мкм. Электрические контакты к образцам выполняли серебряной пастой типа DOTE D500. Электросопротивление постоянному току измеряли четырехконтактным методом с использованием источника питания, стабилизированного по напряжению, Keysight E36312A. В качестве вольтметра использовали мультиметр Keithley 2010. Напряжение на источнике питания выбирали таким образом, чтобы падение напряжения на потенциальных контактах образцов было меньше предельного, при котором имеет место локальный разогрев контактов между нанотрубками в путях протекания тока через образцы, и составляло для всех образцов не более 0.6 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе осуществляли синтез высокомолекулярного пленкообразующего ОПБИ согласно схеме, представленной на рис. 1. Среди широкого многообразия различных способов получения полимеров данного класса был выбран метод высокотемпературной поликонденсации ДАБ и ДКДФО с использованием реагента Итона в качестве конденсирующей среды. Как показано ранее [23], он позволяет получать ОПБИ с наибольшими молекулярно-массовыми характеристиками. В свою очередь это позволит получать на его основе материалы с улучшенными механическими свойствами и термостойкостью, обусловленными более сильным межмолекулярным взаимодействием.

Состав и строение полученного ОПБИ подтверждено данными элементного анализа (см. экспериментальную часть), а также ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. В спектре ^1H ЯМР ОПБИ наблюдается резонанс групп NH при 13.0 м.д., в то время как ароматические протоны резонируют при 7.3–8.3 м.д. В ИК-спектре (рис. 2а) наблюдаются полосы поглощения при 1662, 1481 и 1240 см⁻¹, характерные для связей C=N, C–N бензимидазольных циклов и *n*-оксидифениленовых фрагментов соответственно. Кроме того, наблюдаются полосы при 3067 см⁻¹ водородносвязан-

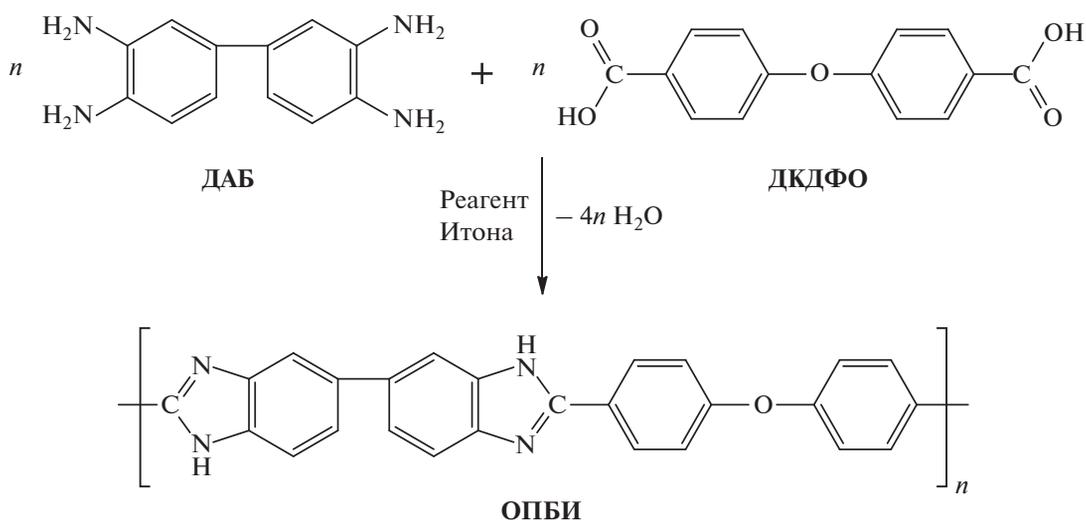


Рис. 1. Схема синтеза ОПБИ.

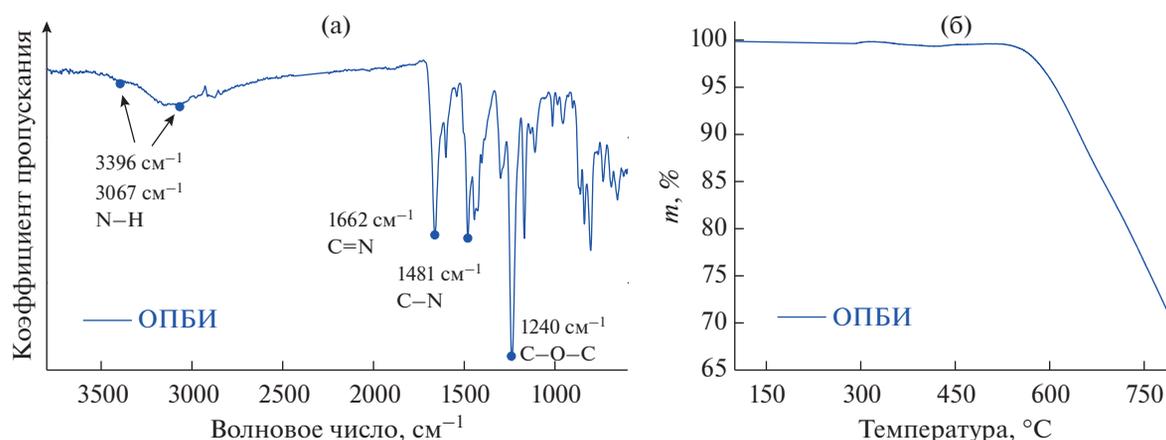


Рис. 2. ИК-спектр (а) и ТГА-кривая (б) синтезированного образца ОПБИ.

ных N–H...N групп, а также при 3396 см⁻¹ несвязанных NH-групп. Наличие межмолекулярных водородных связей может способствовать образованию плотной многоуровневой упаковки макромолекул.

Поскольку основной целью настоящей работы являлось получение высокотемпературных композиционных материалов, полученный ОПБИ исследовали методом ТГА. Известно, что полимеры семейства ПБИ являются гигроскопичными [27]. В связи с этим для исследования методом ТГА перед измерением кривой массопотери образец ОПБИ выдерживали при 200°C в течение 2 ч непосредственно в анализаторе. Как видно из рис. 2б, использование такого подхода позволяет полностью удалить влагу, поскольку не наблюдается каких-либо потерь массы в указанном температурном интервале. Это, в свою очередь, позволяет оценить температурную стабильность са-

мого ОПБИ без учета потерь влаги и остаточного растворителя. Наблюдается 5%-ная потеря массы при температуре 609°C, а при 800°C полимер сохраняет 69% от исходной массы. Таким образом, ОПБИ демонстрирует чрезвычайно высокую термостойкость, характерную для данного класса полимеров, и может использоваться для получения высокотемпературных композиционных материалов.

ОПБИ проявляет хорошую растворимость в растворителях амидного типа, в частности в МП. В то же время хорошо известно, что МП является одним из лучших растворителей для получения стабильных коллоидных дисперсий ОУНТ. Ранее показано, что ПБИ различного строения способны стабилизировать углеродные нанотрубки в растворе, препятствуя их агрегации за счет π–π-взаимодействия [20, 21]. Все это позволило получить устойчивые дисперсии ОУНТ в 2%-ном растворе

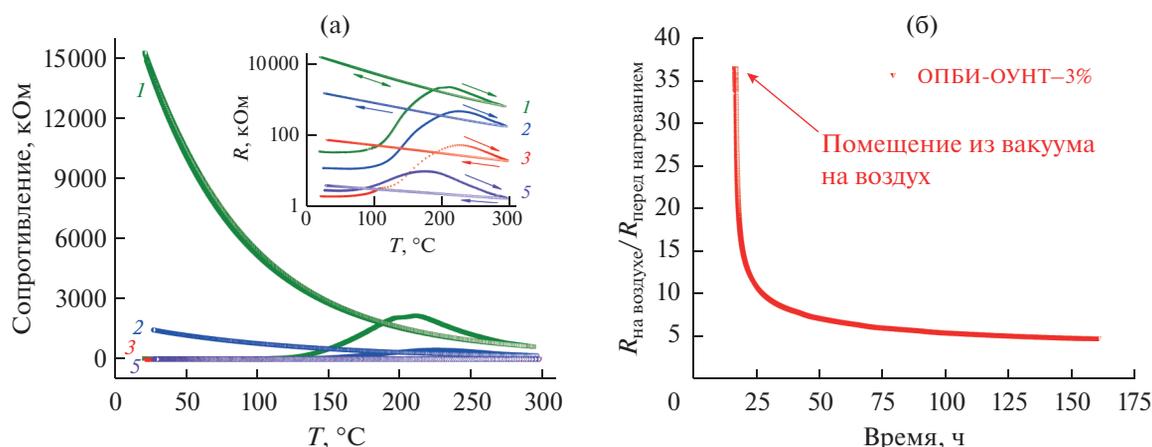


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности композитов ОУНТ в матрице ОПБИ (а). Цифрами указано содержание ОУНТ в ОПБИ, мас. %. На вставке приведены зависимости в полулогарифмическом масштабе. Направление стрелок показывает ход температуры. Для образца с 1%-ным содержанием ОУНТ приведено два цикла, совпадающих друг с другом. Релаксационная кривая (б) для образца с 3 мас. % ОУНТ в матрице ОПБИ – зависимость относительного изменения электропроводности от времени. Стрелкой обозначен момент времени, когда образец после предварительного отжига был помещен из измерительной камеры на воздух.

ОПБИ в МП. В рамках настоящей работы были сформированы пленочные композиты с содержанием 1, 2, 3 и 5 мас. % ОУНТ в матрице ОПБИ. Как установлено впоследствии, при меньшем содержании ОУНТ в ОПБИ композиты получались неэлектропроводящими. Это отличается от работ, приведенных в обзоре [28], где указывается порог перколяции < 0.1 мас. % ОУНТ в композитах, что связано с тем, что ОУНТ в композитах имеют непосредственные контакты между собой, но в случае ОПБИ ОУНТ разделены за счет π - π -взаимодействия с ОПБИ.

Для всех сформированных пленочных образцов композитов были измерены температурные зависимости электропроводности (рис. 3а). На полученных зависимостях можно выделить три характерных участка при первом нагреве образцов: уменьшение электропроводности от комнатной температуры до 70–100°C, дальнейшее увеличение электропроводности до 180–220°C и последующее уменьшение вплоть до 300°C. Такие особенности можно объяснить следующим образом. Первый участок уменьшения электропроводности является ожидаемым, поскольку увеличение электропроводности при увеличении температуры ожидаемо только в случае достаточно толстых образцов бумаги ОУНТ (buckypaper), где проводимость имеет металлический характер, обусловленный перколяционной сетью металлических ОУНТ [29]. А для тонких образцов сети ОУНТ и ОУНТ, разделенных диэлектрическими прослойками, характерно уменьшение электропроводности с ростом температуры [29]. Аргументом в пользу наличия прослоек между отдельными ОУНТ в путях протекания тока через образцы служит долговременная стабильность

коллоидных дисперсий, из которых были сформированы композиты, которая достигается за счет π - π -взаимодействия ОПБИ и МП с ОУНТ. Такая стабильность была бы невозможной, если бы нанотрубки контактировали между собой, образовывали агломераты и выпадали в осадок. Дальнейшее увеличение электропроводности при росте температуры связано с активным удалением воды и остаточного растворителя из композитов, что, вероятно, приводит к вспучиванию композитов. Такое представление логично предположить, поскольку ОПБИ образует плотную упаковку за счет сильных межмолекулярных водородных связей, и удаление воды и МП будет затруднено без увеличения ОПБИ в объеме. Такое увеличение композитов в объеме приводит к росту расстояния между нанотрубками в путях протекания тока через образцы и, соответственно, увеличивает их электропроводность. Дальнейшее падение связано с уменьшением образцов в объеме наряду с поведением композитов, описанным для первого участка.

После первого цикла нагрева следует ожидать либо полного удаления влаги и остаточного растворителя из образцов, либо их незначительные остатки. И, соответственно, при охлаждении образцов их влияние на электропроводность композитов не должно проявляться. Действительно, охлаждение и дальнейшее циклирование демонстрируют повторяемость кривых электропроводности. Так, на рис. 3а на примере образца ОПБИ с 1 мас. % ОУНТ приведено два цикла нагрева и охлаждения. Видно, что второй цикл повторяет ход кривой первого охлаждения. Отличие наклона кривых для образцов с различным содержанием ОУНТ после первого нагрева

объясняется различным вкладом полупроводниковых и металлических ОУНТ в электропроводность композитов. Известно, что в зависимости от хиральности 1/3 синтезированных ОУНТ проявляет металлические электропроводящие свойства, а 2/3 – полупроводниковые [30]. Следовательно, чем меньше содержание ОУНТ в композите, тем более существенным становится вклад полупроводниковых ОУНТ в электропроводность, и, соответственно, ход кривых становится более полупроводниковым. Так, относительное изменение электросопротивления в исследованном температурном диапазоне для образцов с массовым содержанием ОУНТ 5 и 1 мас. % отличается на порядок (рис. 3а). При комнатной температуре эффективная энергия активации проводимости составляет порядка 30 и 110 мэВ соответственно.

Важной особенностью является увеличение электросопротивления образцов композитов после первого цикла нагрева и охлаждения – электросопротивление увеличивается относительно значения перед первым нагревом. При этом, чем больше содержание ОУНТ в композитах, тем меньше такое увеличение. Наиболее вероятно, что данный эффект связан с десорбцией кислорода с нанотрубок. Дело в том, что химически сорбированный на ОУНТ кислород стягивает на себя электронную плотность и тем самым играет роль поверхностных состояний акцепторного типа для ОУНТ [31–33], влияя на величину электросопротивления ОУНТ. Известно, что высокий вакуум и повышенные температуры приводят к его десорбции [31]. Условий проведенных экспериментов (рис. 3а), давление $< 1 \times 10^{-3}$ Па и температура 300°C, достаточно для десорбции химически сорбированного кислорода с ОУНТ, который всегда имеется на нанотрубках при комнатных условиях [31, 33]. Для композитов, в которых нет путей протекания тока только через металлические нанотрубки, электропроводящие свойства в основном определяют полупроводниковые ОУНТ. В таком случае следует ожидать значительного изменения электросопротивления после отжига в вакууме, поскольку уменьшается количество поверхностных состояний *p*-типа. Известно, что десорбция кислорода приводит к изменению электросопротивления не только полупроводниковых ОУНТ, но и металлических [31]. В исследованной серии образцов композитов примером, где определяющую роль в электропроводности играют полупроводниковые ОУНТ, является ОПБИ с содержанием 1 мас. % ОУНТ, увеличение электросопротивления после отжига составило 500 раз, в то время как для образца с 5 мас. % ОУНТ – лишь 1.4 раза.

Предположение о влиянии десорбции кислорода на электросопротивление композитов подтверждается тем, что электросопротивление со

временем релаксирует к исходному, до отжига в вакууме, значению при помещении образцов на воздух. Это продемонстрировано на примере образца композита с содержанием 3 мас. % ОУНТ в ОПБИ (рис. 3б). Стоит отметить, что электросопротивление не полностью релаксирует к исходному значению. Возможно, это связано с влиянием остаточного растворителя на электронный транспорт в композитах, что может быть задачей дальнейших исследований наряду с исследованием температурных зависимостей электросопротивления композитов в атмосфере воздуха. В рамках ближайших работ будет проведено исследование электронных транспортных свойств до криогенных температур, что позволит получить дополнительную информацию о морфологии композитов в различных состояниях, до и после отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенного исследования получены и охарактеризованы высокотемпературные электропроводящие композиционные материалы на основе полибензимидазола с одностенными углеродными нанотрубками с массовым содержанием ОУНТ от 1 до 5 мас. %. Методом ТГА показана термостойкость полимерной матрицы, а исследование температурных зависимостей электросопротивления композитов показало стабильные электропроводящие свойства до температур как минимум 300°C. Полученные материалы могут найти практическое применение в области высокотемпературной электроники.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00224, <https://rscf.ru/project/21-79-00224/> (работы по синтезу композитов и исследованию электрофизических свойств), работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5 (характеризация композитов).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Wang A.X., Wang Y. et al. // *Sensors Actuators A Phys.* 2013. V. 199. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.05.023>
2. Zhou L.S., Jung S.Y., Brandon E. et al. // *IEEE T. Electron Dev.* 2006. V. 53. № 2. P. 380. <https://doi.org/10.1109/TED.2005.861727>
3. Hu N., Karube Y., Arai M. et al. // *Carbon.* 2010. V. 48. № 3. P. 680. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.10.012>

4. Yu X.W., Cheng H.H., Zhang M. et al. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 9. P. 13.
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.46>
5. Li Q.Y., Luo S.J., Wang Y. et al. // Sens. Actuators, A. 2019. V. 300. P. 7.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.111664>
6. Zhan P.F., Zhai W., Wang N. et al. // Mater. Lett. 2019. V. 236. P. 60.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.068>
7. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 16. P. 6515.
<https://doi.org/10.1021/ma100572e>
8. Kuilla T., Bhadra S., Yao D. et al. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. № 11. P. 1350.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005>
9. Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J. et al. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 3301.
<https://doi.org/10.1039/c0jm02708a>
10. Huang X., Qi X., Boey F. et al. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 2. P. 666.
<https://doi.org/10.1039/c1cs15078b>
11. He L., Tjong S.C. // Mater. Sci. Eng., R. 2016. V. 109. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2016.08.002>
12. Idumah C.I., Hassan A. // Rev. Chem. Eng. 2016. V. 32. № 2. P. 223.
<https://doi.org/10.1515/revce-2015-0038>
13. Nguyen D.N., Yoon H. // Polymers. 2016. V. 8. № 4. P. 118.
<https://doi.org/10.3390/polym8040118>
14. Saleem H., Edathil A., Ncube T. et al. // Macromol. Mater. Eng. 2016. V. 301. № 3. P. 231.
<https://doi.org/10.1002/mame.201500335>
15. Yin F.X., Yang J.Z., Peng H.F. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 25. P. 6840.
<https://doi.org/10.1039/c8tc00839f>
16. Mainwaring D., Murgaraj P., Huertas N.E.M. // Polymeric strain sensor, WO. 2006/125253 A1, 2006.
<https://patentimages.storage.googleapis.com/73/6f/b-b/41950bc07f72ed/WO2006125253A1.pdf>
17. Vogel H., Marvel C.S. // J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. 1996. V. 34. № 7. P. 1125.
<https://doi.org/10.1002/pola.1996.826>
18. Chung T.-S. // J. Macromol. Sci., Part C. 1997. V. 37. № 2. P. 277.
<https://doi.org/10.1080/15321799708018367>
19. DeMeuse M.T. ed. by // High Temperature Polymer Blends. Woodhead Publishing, 2014. 232 p.
20. Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N. // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. № 12. P. 1776.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200701257>
21. Okamoto M., Fujigaya T., Nakashima N. // Small. 2009. V. 5. № 6. P. 735.
<https://doi.org/10.1002/smll.200801742>
22. Ueda M., Sato M., Mochizuki A. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 12. P. 2723.
<https://doi.org/10.1021/ma00154a060>
23. Leykin A.Y., Fomenkov A.I., Galpern E.G. et al. // Polymer. 2010. V. 51. № 18. P. 4053.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.053>
24. Eaton P.E., Carlson G.R., Lee J.T. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 23. P. 4071.
<https://doi.org/10.1021/jo00987a028>
25. Kholkhoev B.C., Gorenskaya E.N., Bal'zhinov S.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 5. P. 780.
<https://doi.org/10.1134/s1070427216050153>
26. Kuznetsov V.A., Lavrov A.N., Kholkhoev B.C. et al. // J. Contemp. Phys. 2020. V. 55. № 1. P. 57.
<https://doi.org/10.3103/s1068337220010089>
27. Brooks N.W., Duckett R.A., Rose J. et al. // Polymer. 1993. V. 34. № 19. P. 4038.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90664-V](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90664-V)
28. Elets'kii A.V., Knizhnik A.A., Potapkin B.V. et al. // Physics-Uspekhi. 2015. V. 58. № 3. P. 209.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0185.201503a.0225>
29. Kaiser A.B., Skákalová V. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. № 7. P. 3786.
<https://doi.org/10.1039/C0CS00103A>
30. Dresselhaus M.S., Eklund P.C. // Adv. Phys. 2000. V. 49. № 6. P. 705.
<https://doi.org/10.1080/000187300413184>
31. Collins P.G., Bradley K., Ishigami M. et al. // Science. 2000. V. 287. № 5459. P. 1801.
<https://doi.org/10.1126/science.287.5459.1801>
32. D'yachkov P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 14. P. 2160.
<https://doi.org/10.1134/S003602361114002633>
33. Bradley K., Jhi S.-H., Collins P.G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. № 20. P. 4361.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.4361>