

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-52-57

УДК (UDC) 620.178/16:621.762.53

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТА Al_2O_3 + Г, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ*

© Владимир Владимирович Столяров^{1, 2}, Анна Александровна Мисоченко^{1, 2}, Евгений Григорьевич Григорьев², Анатолий Георгиевич Жолнин², Елизавета Андреевна Кляцкина³

¹ Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Москва, Россия; e-mail: vlstol@mail.ru

² Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия.

³ Политехнический университет Валенсии, Валенсия, Испания.

Статья поступила 13 июня 2017 г.

Исследовано влияние содержания аллотропной модификации углерода — графена (Г) в интервале концентраций 0,5 – 2,0 % вес. на трибологические, прочностные и структурные характеристики нанокompозита оксид алюминия — графен ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Г}$). Нанокompозит получен методом плазменно-искрового спекания при температуре 1550 °С в течение 10 мин и давлении 50 МПа смеси нанопорошков, предварительно подвергнутых ультразвуковому диспергированию в органическом растворителе. Представлены результаты его испытаний на трение и износ без смазки на трибометре под нагрузкой 20 Н при комнатной температуре — при круговом движении рубинового шарика-индентора по диску, кинетического индентирования с определением нанотвердости и модуля упругости, а также наблюдений структуры поверхности изломов и дорожек трения в растровом микроскопе. Для определения микроструктуры в объеме нанокompозита и подтверждения термической стабильности графена в процессе плазменно-искрового спекания использованы методы просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг в темном и светлом полях и Рамановской спектроскопии соответственно. Показано, что введение графена способствует повышению микро- и нанотвердости, модуля упругости, износостойкости на два-три порядка и небольшому уменьшению коэффициента трения. Повышение содержания графена до 2 % вес. изменяет механизм износа от хрупкого отрывом до вязкого сдвигом, что связано с усилением связи матричных зерен и наличием агломератов. Подтверждено отсутствие деградации графена и сохранение его термической стабильности. Морфология частиц графена свидетельствует об их преимущественном расположении внутри зерен корунда и более редком — на границах зерен.

Ключевые слова: композит; графен; корунд; спекание; структура; трение; износ.

FRICITION AND WEAR OF NANOCOMPOSITE Al_2O_3 + G PROCESSED BY SPARK PLASMA SINTERING

© Vladimir V. Stolyarov^{1, 2}, Anna A. Misochenko^{1, 2}, Evgeniy G. Grigoriev², Anatoly G. Zholnin², Elizaveta A. Klyatskina³

¹ Mechanical Engineering Research Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: vlstol@mail.ru

² National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia.

³ Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Valencia, Spain

Submitted June 13, 2017.

The effect of allotropic carbon modification content, graphene (G), in the range of 0.5 – 2.0 wt.% on tribological, strength and structural characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{G}$ nanocomposite processed by 10-min plasma spark sintering (pressure 50 MPa, temperature 1550 °C) of nanopowder mixture previously subjected to ultrasonic dispersion in organic solvent is studied. The results of tests for friction and wear without lubricant on a tribometer under a load of 20 N at room temperature and roundabout motion of a ruby ball penetrator on a disk are presented along with data on kinetic indentation with determination of the nanohardness and elastic module and observations of the fracture surface structure and friction track using a scanning microscope. Methods of the transmission electron microscopy of thin foils in dark and bright fields and Raman spectroscopy, respectively, were used to determine the

* Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ, контракт с Министерством образования и науки РФ № 02.A03.21.0005, 27.08.2013 и РНФ (проект № 16-19-10213).

microstructure in the bulk of a nanocomposite and prove the graphene thermal stability during plasma spark sintering. It is shown that introduction of graphene contributes to the increase of micro- and nanohardness, elastic modulus, wear resistance by two or three orders of magnitude and a slight decrease in the coefficient of friction. Increase in graphene content to 2 wt.% changes the wear mechanism from brittle breakage to viscous shear due to strengthening in coupling of matrix grains and presence of agglomerates. Lack of degradation and retention of graphene thermal stability are proved. The morphology of graphene particles indicates to their preferential arrangement inside the corundum grains and more rarely — on the grain boundaries.

Keywords: composite; graphene; alumina; sintering; structure; friction; wear.

В настоящее время интерес к классу наноструктурных (НС) материалов в областях как фундаментально-прикладной науки, так и промышленности постоянно увеличивается. Это обусловлено стремлением к миниатюризации изделий, уникальными свойствами НС материалов, появлением современных приборов для исследования, диагностики и модификации наноматериалов, развитием и внедрением технологий литографии, получения нанопорошков и т.п.

В автомобильной, аэрокосмической и многих других отраслях промышленности широко используют новые материалы — металлокерамические композиты (МКК). Они обладают большей прочностью, но меньшей пластичностью, чем традиционные металлические материалы, что ограничивает их более широкое применение. Для создания качественных МКК можно использовать наночастицы разного типа (нанотрубки, фуллерены, графен) при условии их однородного распределения в объеме матрицы. Благодаря работам Новоселова и Гейма в 2005 г. была получена двумерная аллотропная модификация углерода, известная как графен [1]. Этот новый материал обладает рядом уникальных электрофизических, механических, тепловых свойств [2–5]. В частности, слоистая модификация графена может быть использована как армирующая добавка в композитные материалы [1, 6]. Изготовленные композиты демонстрируют более высокие прочность на растяжение и особенно относительное удлинение. Оказалось, что свойства таких композитов зависят от материала и дисперсности матрицы, а также метода введения графена.

Особый интерес представляет композит на основе нанопорошка корунда и малых добавок многослойного графена [5, 7], полученный методом плазменно-искрового спекания, или в зарубежной терминологии — spark plasma sintering (SPS). Идея метода заключается в быстром нагреве (до 2500 °C/мин) короткоимпульсным током большой величины (до 5000 А, длительностью импульса <5 мс) порошковой смеси до температуры спекания при одновременном приложении давления, что позволяет ограничить рост частиц порошка в процессе консолидации. Использование данного метода позволяет получать

керамики с плотностями, близкими к теоретическому значению, и размером зерен, близким к размеру частиц исходного порошка. Поскольку плазменно-искровое спекание порошкового материала осуществляют в токопроводящей графитовой пресс-форме, то данная технология не имеет ограничений по типам спекаемых материалов [8].

Что касается свойств композита на основе нанопорошка корунда и малых добавок многослойного графена (Г), то предполагается, что чешуйки графена как вторая фаза вызовут значительное уменьшение износа вследствие снижения сил трения на контакте нанометрических и субмикроскопических структурных элементов [5]. Однако сведения о трибологических свойствах таких композиций практически отсутствуют.

Цель работы — исследования трибологических свойств нанокompозита оксид алюминия — графен (Al_2O_3 + Г), полученного методом плазменно-искрового спекания.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных материалов использовали нанопорошки $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и чешуйки графена. Порошки $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ получены в ИМЕТ РАН окислением дисперсного алюминия в воздушной плазме электродугового разряда, средний размер частиц 45 нм.

На рис. 1, а видно, что частицы порошка оксида алюминия имеют преимущественно округлую форму, а их размер находится в интервале 25 – 250 нм.

Графен изготовлен методом ультразвуковой эксфолиации микрокристаллических кристаллов графита в различных органических растворителях (затем растворитель испаряют), поставлен в Россию фирмой Graphene-tech (Zaragoza, Spain). Он представлял собой неокисленные, многослойные чешуйки черного цвета толщиной 3,0 нм (около пяти атомных слоев) и площадью 10×10 мкм (рис. 1, б). Чтобы избежать агломерации графена, получаемой при смешивании его с порошком оксида «сухим» способом, порошки перемешивали ультразвуковым диспергатором, используя растворитель (диметилформамид). За-

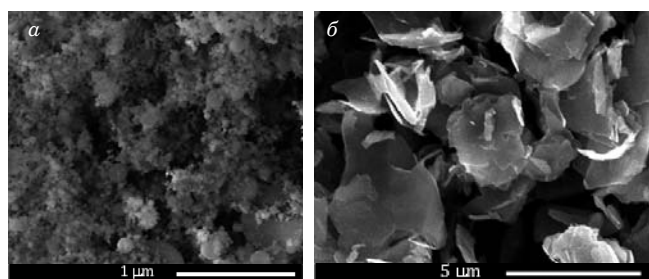


Рис. 1. Вид исходных материалов в растровом электронном микроскопе: *а* — нанопорошок Al_2O_3 ; *б* — чешуйки графена

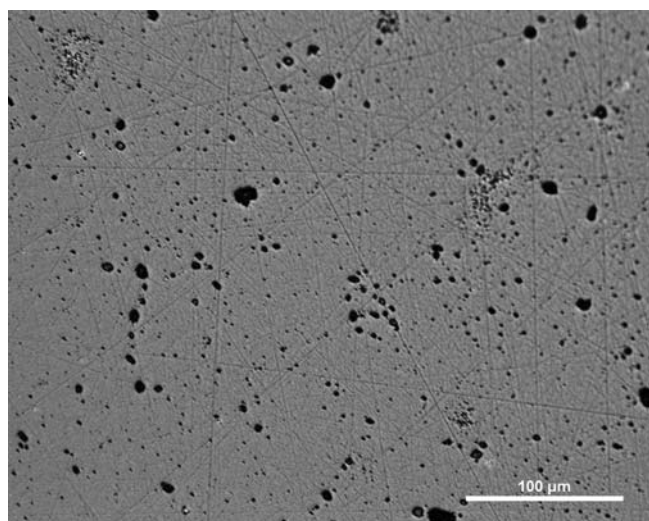


Рис. 2. Распределение графеновых включений в нанокompозите $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ вес. Г

тем смесь сушили на воздухе. Использовали смеси, в составе которых варьировали содержание графена от 0 до 2 % вес.

После ультразвукового диспергирования в растворителе и последующей сушки образцы размером $\varnothing 15 \times 2$ мм компактировали в графитовой пресс-форме при температуре 1550°C и скорости нагрева $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ в течение 10 мин при давлении 50 МПа в вакуумной установке плазменно-искрового спекания LABOX-625 (SinterLand, Nagaoka city, Japan) [7]. В установке используется совместное воздействие на порошковый материал импульсного тока и механического давления. После спекания образцы для последующих экспериментов были механически отшлифованы и полированы для получения шероховатости поверхности около $R_z = 0,25$ мкм.

Объемную плотность образцов измеряли методом Архимеда в воде, микротвердость по Виккерсу (HV) — на микротвердомере FM-800 Future-Tech (Kawasaki-City, Japan) вдоль диаметра при нагрузке 20 Н, приложенной в течение 10 с, нанотвердость (H) и модуль упругости (E) —

на нанотвердомере Model G200 (MTS Company, USA) по методу Oliver-Pharr [9]. В последнем случае использовали алмазный индентор Берковича с радиусом иглы 20 нм, который позволил выполнить измерения на глубине около 2 мкм.

Фрактографические исследования изломов и структурный анализ распределения графена выполняли на приборах FESEM, ZEISS ULITRA 55 (Oxford Instrument) и Hitachi SU8000. Оптимизацию аналитических измерений проводили в рамках описанного ранее подхода [10, 11]. Для анализа структурной стабильности графена использовали Раман-спектроскопию при комнатной температуре на спектрометре Renishaw с длиной волны лазера $\lambda = 532$ нм.

Трибологические исследования проводили на приборе Tribometer (CSM Instruments) при вращении по схеме шар – диск при нагрузке 20 Н и скорости 10 см/с в течение 15 ч согласно европейскому стандарту [12]. В качестве индентора использовали рубиновый шар $\varnothing 6$ мм. Скорость износа W вычисляли по объему дорожки трения (мм^3), размеры которой измеряли на профилометре:

$$W = ahv_{\text{инд}}, \quad (1)$$

где a и h — ширина и глубина дорожки, мм; $v_{\text{инд}}$ — линейная скорость кругового движения индентора, мм/ч.

Экспериментальные результаты

Оптическая металлография поверхности (без травления) первых спеченных композитов выявила особенности диспергирования и агломерации графена. Видно (рис. 2), что распределение видимых частиц графена по размеру от 10 до 25 мкм достаточно неоднородно, их расположение относительно друг друга хаотично. Тем не менее большая доля частиц имеет размеры менее 1 мкм. Данные оптической микроскопии были подтверждены и результатами измерения микротвердости, которые показали заметный разброс значений при попадании индентора в места, обогащенные или обедненные графеном. Особенно сильно это проявилось для композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\%$ вес. Г. В последующем подбор растворителя и оптимизация режима диспергирования позволили заметно повысить равномерность распределения графена.

Результаты измерения плотности, твердости и модуля упругости композита при различном содержании графена представлены в табл. 1. Относительная плотность композита уменьшается с увеличением содержания графена неравномерно, наиболее заметно — для повышенного

содержания графена. Проведенный анализ показывает, что общее снижение плотности компакта связано с меньшим удельным весом графена и возможным образованием микропор вследствие его агломерации.

Из данных табл. 1 следует, что добавки графена в пределах ошибки измерений не влияют на микротвердость. Однако нанотвердость и модуль упругости, измеренные методом кинетического наноиндентирования, показывают заметное упрочнение матрицы композита даже с малым содержанием графена по сравнению с обычным корундом [13].

Подобное различие в твердости, измеренной разными методами, скорее всего, обусловлено методическими особенностями — различной локальностью мест индентирования и скоростью деформации, которые отличаются на несколько порядков [14]. Отметим, что точность измерений наномеханическим методом повышается с увеличением глубины наноиндентирования.

Это свидетельствует о сильном влиянии поверхностных сил натяжения, резко уменьшающихся при удалении от поверхности. Точность измерений зависит и от размера отпечатка. При измерении микротвердости размеры отпечатка составляют десятки микрон, что соответствует нескольким зернам корунда и говорит о возможном попадании под индентор агломерированных участков «мягкого» графена. Напротив, при наноиндентировании под индентором на площади размером в десятки нанометров практически всегда располагается матричная фаза. Таким образом, разные методы отражают свойства разномасштабных объектов. Наблюдаемое упрочнение матричных зерен корунда может быть связано с возникающими внутренними напряжениями от химического или механического взаимодействия частиц графена с Al_2O_3 , однако это требует дополнительного исследования. При этом важно представлять, где располагаются частицы графена — внутри матричных зерен или на их границах.

В этой связи были проведены структурные исследования методами просвечивающей (ПЭМ)

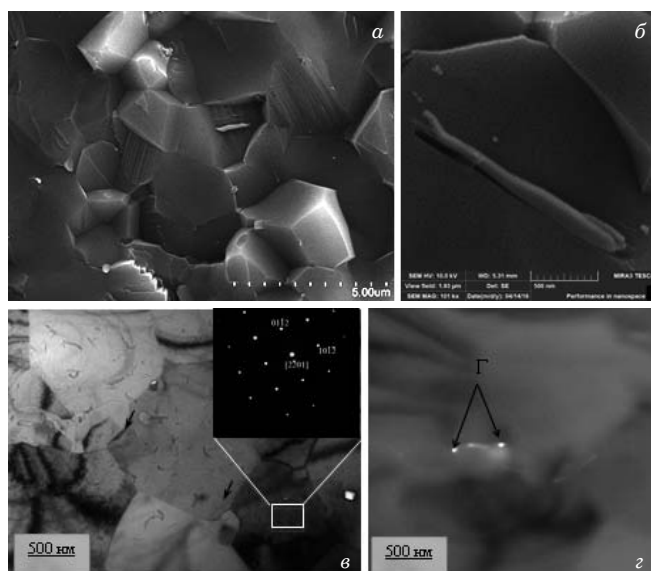


Рис. 3. Распределение графена на поверхности (а, б) и границах (в, з — темное поле) зерен субмикроструктурного композита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5$ % вес. Г: а, б — РЭМ; в, з — ПЭМ

и растровой (РЭМ) электронной микроскопии, результаты которых показаны на рис. 3. Видно, что чешуйки графена могут располагаться не только внутри зерен (на поверхности разрушения) корунда (рис. 3, а, б), но и на границах корундовых зерен (рис. 3, в, з) [15]. При спекании вследствие рекристаллизации и миграции границ большая часть графена остается внутри больших матричных зерен и лишь малая его часть сохраняется в границах исходных нанозерен. Эти данные свидетельствуют, что графен равномерно распределен в композите и физически связан с матрицей, электронная дифракция от которой соответствует корунду Al_2O_3 .

Расположение чешуек графена на границах зерен благодаря химическому и физическому взаимодействию атомов углерода с атомами в решетке оксида алюминия должно увеличивать поверхностные свойства композита, что подтвердили трибологические испытания, результаты которых представлены в табл. 2. Они свидетельствуют, что при незначительном уменьшении ко-

Таблица 1. Значения твердости, модуля упругости и плотности композита в зависимости от содержания в нем графена

Параметры	Содержание графена, % вес.			
	0	0,5	1,0	2,0
Относительная плотность, %	99,1	99,0	98,0	96,0
Микротвердость, ГПа	$22,4 \pm 0,5$	$23,1 \pm 0,1$	$22,7 \pm 0,2$	$22,7 \pm 0,7$
Нанотвердость, ГПа	$24 \pm 2,5^*$	$27,4 \pm 2,5^*$	—	—
Модуль упругости, ГПа	$380 \pm 30^*$	$456 \pm 40^*$	—	—

* Погрешность измерений указана для глубины отпечатка более 500 нм.

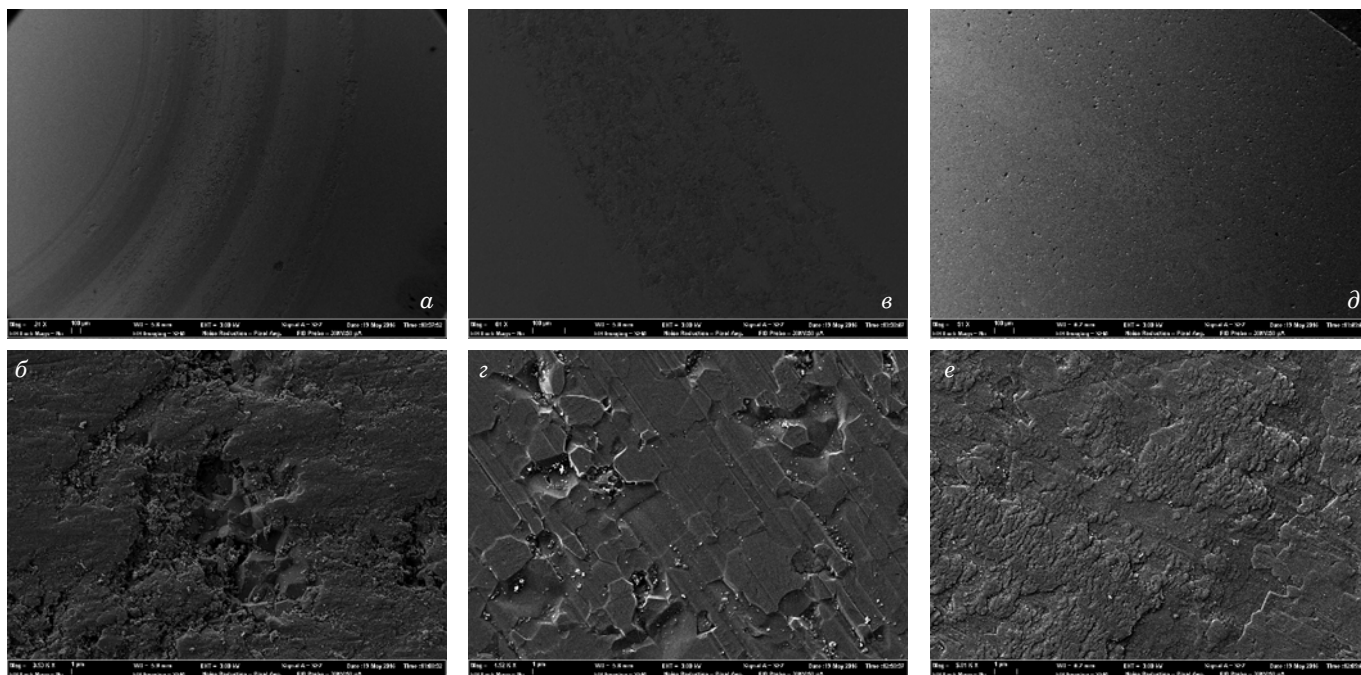


Рис. 4. Вид дорожек трения для образцов без графена (а, б), а также с 1 % вес. (в, з) и 2 % вес. (д, е)

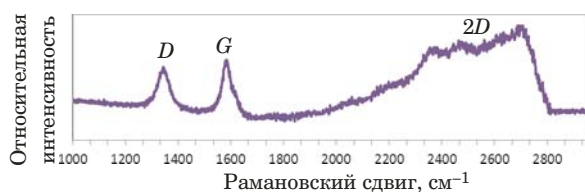


Рис. 5. Рамановский спектр нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%$ вес. Г

эффицента трения скорость износа для образцов с графеном уменьшается на два порядка по сравнению с образцами без графена. Фрактографическое исследование следов трения в растровом электронном микроскопе с разным увеличением показало, что с повышением содержания графена до 2 % вес. заметно изменяются геометрические размеры и характер разрушения дорожки (рис. 4). Так, глубина/ширина дорожки уменьшаются с 5,5/550 мкм в образце без графена (рис. 4, а) до 0,4/100 мкм в образцах с 1 и 2 % вес. Г (рис. 4, в – е). В процессе трения характер разрушения меняется от многочисленных макровыворотов в местах несплошности в безграфеновых образцах (рис. 4, б) до единичных мик-

роразрушений, соответствующих агломерированным областям образцов с 1 % вес. Г (рис. 4, з). В образцах с 2 % вес. Г микроразрушения дорожек трения отсутствуют, вместо них появляются пластифицированные слои волнообразной формы, фронт которых перпендикулярен направлению дорожки трения (рис. 4, е). Можно предположить, что механизм трения с увеличением содержания графена меняется от хрупкого отрывом до пластического сдвигом.

Важным требованием к процессу получения композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Г}$ является сохранение структурной стабильности графена при высокой температуре спекания. Отсутствие деградации графена при спекании была подтверждена методом Рамановской спектроскопии. Из рис. 5 видно, что графен представлен тремя важными пиками: *D* (при $\sim 1351\text{ см}^{-1}$) соответствует разрыву трансляционной симметрии гексагональной решетки и характеризует дефектность; *G* (при $\sim 1580\text{ см}^{-1}$) связан с тангенциальной вибрационной модой атомов С–С в чешуйке графена; *2D* (при $\sim 2700\text{ см}^{-1}$) [16]. В случае керамического композита увеличение отношения интенсивностей пиков I_D/I_G свидетельствует о повышении степени разупорядочения и уменьшении размера кристаллов; *2D*-пик, состоящий из двух пиков — *D*₁ и *D*₂, численно оценен двумя линиями Лоренца, соответствующими графену с числом слоев менее пяти [17, 18].

Выше было упомянуто о возможной агломерации графена и необходимости его диспергирования. В этой связи выполнен фрактографиче-

Таблица 2. Коэффициент трения (K_f) и скорость износа (W) нанокompозита

Содержание графена, %	$W, \text{мм}^3/\text{ч}$	K_f
0	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,77
1	$<3 \cdot 10^{-6}$	0,45
2	$<2 \cdot 10^{-6}$	0,63

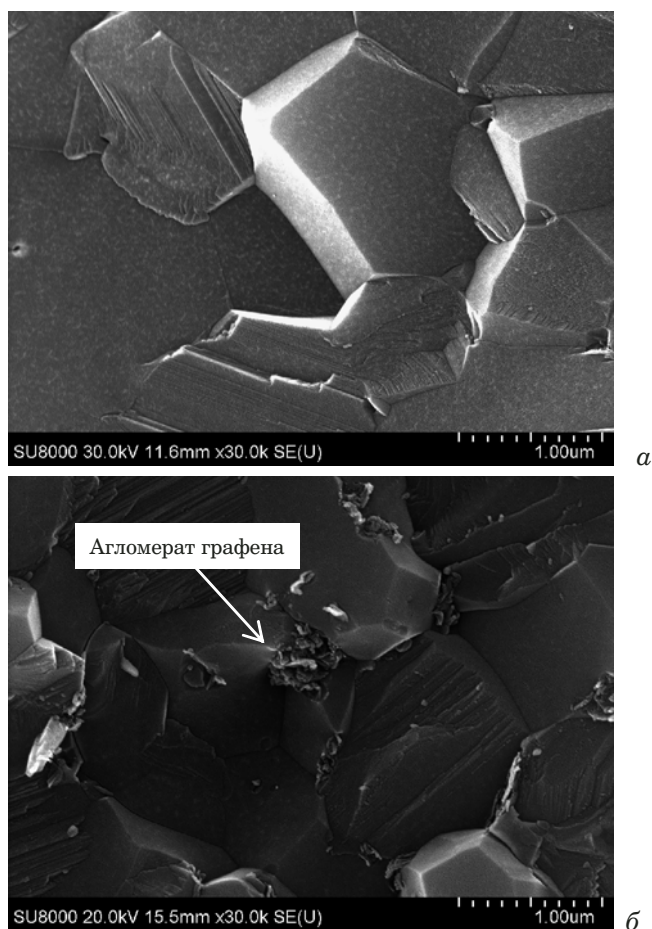


Рис. 6. РЭМ-изображения изломов образцов с содержанием графена 0,5 % вес. (а) и 2 % вес. (б)

ский анализ поверхности изломов в РЭМ, который выявил отличия образцов с различным содержанием графена (рис. 6).

При минимальном содержании графена — 0,5 % вес. Г агломераты практически отсутствуют (рис. 6, а), увеличение его до 2 % вес. приводит к образованию субмикроструктурных агломератов графена (рис. 6, б). Для обеих концентраций графена отмечается значительное увеличение размера матричных зерен по сравнению с размером исходных частиц порошка (см. рис. 1, а), связанное с их ростом при спекании, и возникновение неоднородности в распределении графена.

Методом энергодисперсионного анализа доказано, что в зоне агломератов интенсивность линий кислорода и алюминия падает почти до нуля и на два порядка повышается интенсивность линий углерода (рис. 7). В общем случае наличие агломератов графена в спеченном композите можно объяснить остатками неразрушенных при ультразвуковой диспергации исходных агломератов графена в порошке или их формированием в процессе спекания под воздействием импульсных магнитных полей.

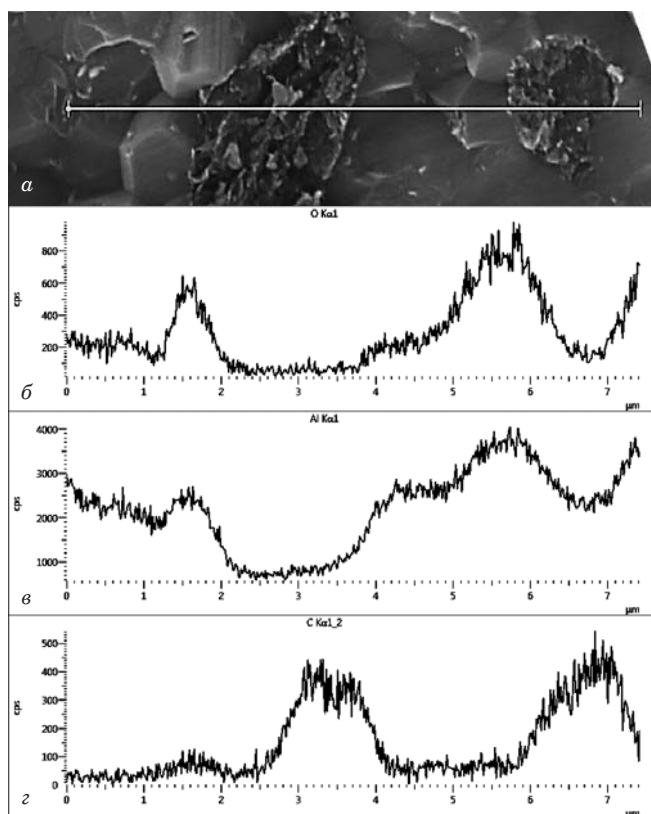


Рис. 7. Фрактография поверхности излома с агломератами графена (а) и распределение интенсивностей линий кислорода (б), алюминия (в) и углерода (г)

Таким образом, композиты $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\%$ вес. Г, полученные методом SPS, отличаются от чистого корунда и композитов с меньшим содержанием графена. В них присутствуют агломераты графена, неразрушенные при ультразвуковом диспергировании смеси порошков или сформированные в процессе спекания под воздействием импульсных магнитных полей. Кроме того, при трении на дорожке износа образуется вязкая субстанция, имеющая хорошую адгезию к подложке (иначе она бы вытеснялась индентором на края дорожки износа).

Для выбранных режимов диспергирования и компактирования графен в структуре композита в основном сосредоточен в объеме корундовых зерен. Наиболее чувствительными к содержанию графена являются такие поверхностные свойства, как коэффициент трения, микротвердость, износостойкость, последние два из которых повышаются до 30 % и на 2–3 порядка соответственно. Более высокий потенциал графена может быть реализован за счет его ориентации и преимущественного расположения на границах матричных зерен.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Novoselov K. S. et al.** Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / *Nature*. 2005. Vol. 438. P. 197 – 200.
2. **Xia H., Zhang X., Shi Z., Zhao C., et al.** Mechanical and thermal properties of reduced graphene oxide reinforced aluminum nitride ceramic composites / *Mater. Sci. Eng.* 2015. Vol. 639. P. 29 – 36.
3. **Kim H. J. et al.** Unoxidized Graphene/Alumina Nanocomposite: Fracture and Wear Resistance Effects of Graphene on Alumina Matrix / *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. P. 5176 – 5185.
4. **Centeno A., Rocha V. G., Alonso B., Fernández A., et al.** Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 333. P. 201 – 321.
5. **Borrell A., Torrecillas R., Rocha V. G., Fernández A., et al.** Effect of CNFs content on the tribological behaviour of spark plasma sintering ceramic-CNFs composites / *Wear*. 2012. Vol. 274. P. 94 – 99.
6. **Stankovich S. et al.** Graphene-based composite materials / *Nature*. Vol. 42006. N 42. P. 282 – 286.
7. **Zholnin A. G., Kovaleva I. V., Yurlova M. C., Ilina A. M., et al.** Uniaxial magnetic pulsed compaction of δ - Al_2O_3 nano powders followed by conventional and spark-plasma sintering / *Phys. Chem. Mat. Procs.* 2015. Vol. 2. P. 73 – 79.
8. **Yu M., Grasso S., McKinnon R., Saunders T. J., Reece M. J.** Review of flash sintering: materials, mechanisms and modeling / *Advances in Applied Ceramics*. 2016. December. P. 1 – 37.
9. **Oliver W. C., Pharr G. M.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / *J. Mater. Res.* 1992. Vol. 7. P. 1564 – 1583.
10. **Kachala V. V., Khemchyan L. L., Kashin A. S., Orlov N. V., Grachev A. A., Zalesskiy S. S., Ananikov V. P.** Target-oriented analysis of gaseous, liquid and solid chemical systems by mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy and electron microscopy / *Russ. Chem. Rev.* 2013. Vol. 82. P. 648 – 685.
11. **Kashin A. S., Ananikov V. P.** A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering / *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2011. Vol. 60. P. 2602 – 2607.
12. **ASTM International:** (2003) ASTM G99-03: Standard test method for wear testing with a pin-on-disc apparatus. ASTM annual book of standards. — West Conshohocken: ASTM International.
13. **Zholnin A. G., Kovaleva I. V., Rytenko V. Yu., Pahilo-Daryal I. O., et al.** Effect of particle size of alumina powder on spark-plasma sintering / *Phys. Chem. Mat. Procs.* 2016. Vol. 1. P. 53 – 63.
14. **Golovin Yu. I.** Introduction to nanotechnology. — M.: Mashinostroenie, 2007. — 496 p. [in Russian].
15. **Klyatskina E. A., Grigoriev E. G., Zholnin A. G., Salvador M. D., et al.** Structure and properties of alumina reinforcement with graphene nanoplatelets obtained by spark plasma sintering / *J. Ceram. Sci. Techn.* 2018.
16. **Benavente R., Pruna A., Borrell A., Salvador M. D., et al.** Fast route to obtain Al_2O_3 -based nanocomposites employing graphene oxide: Synthesis and sintering / *Mater. Res. Bull.* 2015. Vol. 64. P. 245 – 251.
17. **Inam F., Vo T., Bhat B. R.** Structural stability studies of graphene in sintered ceramic nanocomposites / *Ceram Int.* 2014. Vol. 40. P. 16227 – 16233.
18. **Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P. C.** Raman scattering from high-frequency phonons in supported *n*-graphene layer films / *Nano Lett.* 2006. Vol. 6. P. 2667 – 2673.