Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2020, vol. 42, No. 4, pp. 575–593
https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0575
Reprints available directly from the publisher

© 2020 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

PACS numbers: 61.48.De, 62.23.Pq, 72.80.Tm, 72.80.Vp, 73.63.Fg, 81.07.De

Електричні та механічні властивості композитів Ti–вуглецеві нанотрубки

Г. Ю. Михайлова[*], Є. Г. Лень[*,**], І. Є. Галстян[*], Є. А. Цапко[*], О. Ю. Герасимов[*], В. І. Патока[*], І. М. Сидорченко[*], М. М. Якимчук[*]

[*]*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна*
[**]*Київський академічний університет НАН та МОН України бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна*

В залежності від концентрації багатошарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та ступеня стиснення зразків досліджено механічні та електричні властивості порошкових наносистем Ti–ВНТ, одержаних механічним перемішуванням. Аналіз зазначених властивостей показав їх якісні і кількісні зміни в діапазоні концентрацій 1,5–33% мас. ВНТ. Ці зміни свідчать про утворення композитів. Так, електропровідність композитів значно відрізняється як від відповідних значень для вихідних компонент, так і від усереднених значень, очікуваних для класичної суміші. Цей ефект обумовлено переносом вільних електронів з металу до ВНТ, співставною кількістю електричних контактів між складовими елементами композиту різної (метал–ВНТ) й однієї (переважно ВНТ–ВНТ) природи та конкуренцією між кількостями тунельних та омічних контактів. Показано, що попереднє оброблення деформацією стискання дозволяє збільшити максимальне значення електропровідності композиту у ≅1,5 рази завдяки злипанню за великих тисків ВНТ і частинок металу. Це при на-

Corresponding author: Halina Yuriivna Mykhailova
E-mail: mihajlova.halina@gmail.com

[*]*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*
[**]*Kyiv Academic University, N.A.S. and MES of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: H. Yu. Mykhailova, E. G. Len, I. Ye. Galstyan, E. A. Tsapko, O. Yu. Gerasymov, V. I. Patoka, I. M. Sidorchenko, and M. M. Yakymchuk, Electrical and Mechanical Properties of Composites Ti–Carbon Nanotubes, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 575–593 (2020) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.42.04.0575.

ступному подрібненні та навантаженні порошкового матеріалу призводить до зменшення кількості прямих контактів між частинками металу та до зростання числа контактів між ВНТ з підвищеною концентрацією у них вільних носіїв заряду. Такі наноструктуровані матеріали є перспективними для створення електродів для «холодних» фототермоемісійних перетворювачів енергії.

Ключові слова: багатошарові вуглецеві нанотрубки, титан, механічні властивості, електропровідність, оброблення тиском, механічна суміш, композит.

The mechanical and electrical properties of Ti–CNT powder nanosystems obtained by mechanical mixing are studied depending on the concentration of multilayered carbon nanotubes (CNTs) and the degree of compression of the investigated samples. As shown an analysis of these properties, their qualitative and quantitative changes in the concentration range of 1.5–33% wt. CNTs are determined. These changes indicate the formation of composites. Thus, the electrical conductivity of composites differs significantly both from the corresponding values for the initial components and from the average values expected for a classical mixture. This effect is determined by a transfer of free electrons from the metal to the CNTs, by a comparable number of electrical contacts between the composite's components of different (metal–CNT) and the same (mainly CNT–CNTs) nature, and competition between the numbers of tunnelling and ohmic contacts. As shown, the pretreatment with compression makes it possible to increase the maximum value of the electrical conductivity of the composite by a factor of ≅1.5 due to adhesion at high pressures of CNTs and metal particles. This leads after subsequent milling and loading of the powder material to a decrease in amount of direct contacts between metal particles and to an increase in number of contacts between CNTs with an increased concentration of free charge carriers. Such nanostructured materials are promising for creating electrodes for 'cold' photothermoelectrical energy converters.

Key words: multilayered carbon nanotubes, titanium, mechanical properties, electrical conductivity, pressure treatment, mechanical mixture, composite.

В зависимости от концентрации многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и степени сжатия образцов исследованы механические и электрические свойства порошковых наносистем Ti–УНТ, полученных механическим перемешиванием. Анализ указанных свойств показал их качественные и количественные изменения в диапазоне концентраций 1,5–33% масс. УНТ. Эти изменения свидетельствуют об образовании композитов. Так, электропроводность композитов значительно отличается как от соответствующих значений для исходных компонент, так и от усреднённых значений, ожидаемых для классической смеси. Этот эффект обусловлен переносом свободных электронов из металла в УНТ, сопоставимым количеством электрических контактов между составляющими элементами композита разной (металл–УНТ) и одной (преимущественно УНТ–УНТ) природы и конкуренцией между количествами туннельных и омических контактов. Показано, что предварительная обработка деформацией сжа-

тия позволяет увеличить максимальное значение электропроводности композита в ≅1,5 раза благодаря слипанию при больших давлениях УНТ и частиц металла. Это при последующем измельчении и нагружении порошкового материала приводит к уменьшению количества прямых контактов между частицами металла и к росту числа контактов между УНТ с повышенной концентрацией в них свободных носителей заряда. Такие наноструктурированные материалы являются перспективными для создания электродов для «холодных» фототермоэмиссионных преобразователей энергии.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, титан, механические свойства, электропроводность, обработки давлением, механическая смесь, композит.

(Отримано 24 січня 2020 р.)

1. ВСТУП

Властивості масиву вуглецевих нанотрубок (ВНТ), як і матеріалів, що містять ВНТ, відрізняються від властивостей індивідуальних нанотрубок (одношарових або багатошарових). На відміну від індивідуальних нанотрубок, що можуть мати металевий тип провідності, масив таких ВНТ може не проводити електричний струм. Це пов'язано з тим, що у вихідному масиві ВНТ відстані між сусідніми нанотрубками можуть бути дуже великими, контакти між ними нечисленними і переважно тунельними, тобто провідна мережа не утворюється. Додавання малої кількості ВНТ (але достатньої для утворення провідної мережі) до діелектричної матриці сприяє появі електропровідності композиту [1–6], величина якої може змінюватися в широкому діапазоні значень. Цей розкид у величині електропровідності обумовлений комплексною взаємодією різних факторів, найбільш важливі з яких — наявність ВНТ з різними типами власної провідності, їх концентрації та типи і величини опору контактів між ВНТ.

Хімічно інертні та корозійно стійкі матеріали з високою міцністю, модулем пружності, електропровідністю необхідні транспортній, авіаційній та космічній галузям, енергетиці, медицині, машино- та приладобудуванню та іншим областям науки і техніки. Наноструктурні композитні матеріали задовольняють багатьом, а деякі з них й усім, цим вимогам. Композитним матеріалам притаманна регульована анізотропія та градієнтна структура властивостей, що обумовлені певним орієнтуванням волокон у матриці, чого можливо досягти при використанні переважно порошкових технологій. У якості нанорозмірних наповнювачів композитних матеріалів використовують нановолокна та нанострижні, вуглецеві нанотрубки, у тому числі функціоналізовані металами, оксидуванням та гідрок-

сидуванням, наночастинки нерегулярної або сферичної форми, включаючи частинки металів та стопів.

Більшість опублікованих робіт (див., наприклад, [2, 7–17]) присвячено композитам із полімерною матрицею, робіт, в яких досліджують композити на основі металічної матриці значно менше (див., наприклад, [18, 19]). Основні фактори, що впливають на властивості металоматричних композитів, які зміцнені ВНТ, є наступними: відмінності у властивостях ВНТ, ступінь розчеплення агломератів і рівномірність розподілу ВНТ у металі; спосіб та ступінь компактування суміші порошку металу та ВНТ; широка варіація відношення довжини до діаметру ВНТ (аспектне відношення); можливі хімічні реакції між Вуглецем та металом, що призводять до утворення карбідів [19]. Для компактування композитів метал–ВНТ використовують спікання, високотемпературні однобічне або ізостатичне (всебічне) пресування, прокатку. Проте, всі ці процеси відбуваються за високих температур, тому перевагу з точки зору простоти та енергоефективності мають низькотемпературні методи компактування нанокомпозитів, наприклад, інтенсивна пластична деформація (екструзія) [19, 20]. Мікроструктура та мікротвердість отриманих таким способом композитів Міді з ВНТ мають суттєві відмінності від аналогічних характеристик чистої Міді [21], і саме такі матеріали мають перспективи в електротехніці.

Додаткове розширення сфери практичного застосування ВНТ та композитів, що їх містять, відкриває модифікація (функціоналізація) поверхні нанотрубок, яка сприяє, наприклад, зміні їх сорбційних властивостей, що уможливлює їх використання в якості ефективних сорбентів [18, 22] та хімічних сенсорів [23, 24].

Композити на основі Титану мають перспективу замінити традиційні матеріали в автомобільній, космічній та інших галузях. Цьому сприяють їх чудові механічні, фізичні, термічні властивості, відношення їх міцності до ваги, що важливо для аерокосмічної галузі [25]. Моделювання методом молекулярної динаміки та експериментальні дослідження показали [26], що композити Ti–ВНТ можуть витримувати низькі температури, зберігаючи міцність при запобіганні крихкості.

В роботі [27] показано, що фотоелектричні показники вуглецевих нанотрубок з наночастинками нітриду титану можуть використовуватися в якості світлочутливих електродів в сонячних батареях. Застосування у колекторах титанових трубопроводів, покритих шаром діоксину титану та ВНТ, сприяє максимальному поглинанню світла [28].

Оскільки композитні матеріали типу метал–ВНТ набувають нових якостей, яких не було у жодної з їх вихідних чистих компонент, то це дозволяє використовувати такі композити при створенні, наприклад, матеріалів для «холодних» катодів фототермоемі-

сійних перетворювачів, для яких важливими є як високі показники електропровідності, так і геометрія поверхні, а саме, наявність окремо розташованих елементів поверхні композиту у вигляді гострих голок ВНТ, в околі котрих може на кілька порядків підсилюватися напруженість електричного поля, через що збільшується частка електронів, які залишають катод не за рахунок термоемісії, а завдяки тунелюванню крізь зменшені електричним полем потенціальні бар'єри на вістрях ВНТ (ефект Шотткі). Уможливлення реалізації ефекту «холодної» емісії вимагає більш ретельного дослідження перспективних для цих цілей композитів метал–нановуглець, зокрема їх механічних та електричних властивостей, чому і присвячено дану роботу.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У насипному стані вуглецеві нанотрубки не утворюють провідного середовища. Однак, при стисненні вони переходять у провідний стан завдяки збільшенню кількості та щільності електричних контактів як між сусідніми нанотрубками, так і між ними і електродами. Необхідно розрізняти електропровідність індивідуальних ВНТ і матеріалу, елементами якого вони є. Особливості атомної будови (хіральність, кількість шарів) та її дефекти є визначальними для електропровідності індивідуальних ВНТ, а для випадку масиву ВНТ, окрім наявних типів дефектів ВНТ і домішок, важливими є, як вже зазначалося, кількість та щільність (тип) контактів між сусідніми нанотрубками [29, 30, 31].

В даній роботі електрична провідність ансамблю ВНТ вимірювалася за оригінальною методикою [32] з точністю до 10^{-9} В. Електричні характеристики зразка знімали за допомогою пристрою, що складається з ізоляційного корпусу, прес-матриці, двох електродів, один з яких є рухомим, на які подається різниця потенціалів. Під час опускання поршня відбувається навантаження зразка, зменшується його об'єм, густина ρ порошкового матеріалу зростає й у ньому створюються провідні шляхи, при цьому електропровідність стрімко (на порядки величини) зростає, що супроводжується переходом масиву ВНТ в провідний стан. Це відбувається за певної густини порошкового зразка, що містить кількість ВНТ, більшу за порогову, коли контакти між ВНТ утворюють перколяційні шляхи, які забезпечують провідність матеріалу на рівні $\sim 10^2$ (Ом·см)$^{-1}$. Після максимально досяжного за умов даного експерименту стиснення такого матеріалу, поршень поступово піднімали, матеріал частково релаксував, і одночасно з розвантаженням також вимірювали електропровідність. Припинення релаксаційного розширення матеріалу в процесі підйому поршня фіксувалося за різким зменшенням електропровідності, що супроводжувало розмикання електричного

кола через втрату контакту порошку з рухомим електродом.

У роботі було досліджено електричні властивості наносистем, що складалися з металічних частинок титану та багатошарових вуглецевих нанотрубок за різного вмісту останніх (Ti + *c* % мас. ВНТ). Частинки порошку Ti мали лінійні розміри від 100 нм до 1 мкм. Багатошарові ВНТ було отримано методом хімічного осадження з газової фази з прекурсором пропан-бутан. Нанокомпозити системи Ti–ВНТ було отримано механічним змішуванням вихідних компонентів у певних пропорціях.

3. МЕХАНІЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУМІШЕЙ Ti–ВНТ

На рисунку 1 представлено ТЕМ-зображення використовуваних багатошарових вуглецевих нанотрубок. На кінцях ВНТ спостерігаються частинки каталізатора. Статистична обробка знімків показала, що середній діаметр ВНТ складає 10 ± 2 нм, незначна кількість ВНТ має діаметр в діапазоні від 4 до 16 нм. Товщина стінки варіюється від 0,6 до 3,6 нм, що відповідає 2–10 графеновим шарам.

На рисунку 2, як приклад, наведено залежності електропровідності σ вихідних компонент композиту (порошку чистого Ti й масиву ВНТ) та механічних сумішей Ti + 1,5% мас. ВНТ і Ti + 15% мас. ВНТ від зміни їх густини ρ під час процесів навантаження та розвантаження. При зміні об'єму в циліндрі під поршнем початкове зна-

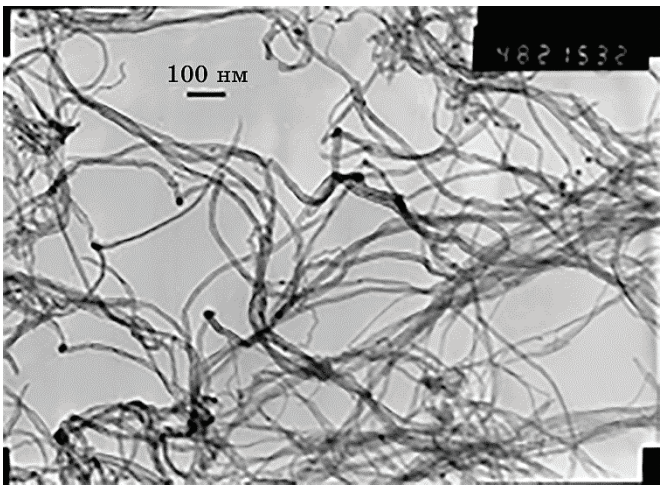


Рис. 1. ТЕМ-зображення використовуваних багатошарових вуглецевих нанотрубок.

Fig. 1. TEM images of applied multilayer carbon nanotubes.

чення електропровідності σ_0 фіксується за густини ρ_0, далі у точці максимуму деформаційної залежності $\sigma(\rho)$ густина та електропровідність сягають значень $\rho_{\sigma m}$ і σ_{max}; у кінцевому стані після розвантаження — значень $\rho_к$ і $\sigma_к$.

Результати усіх таких вимірювань зібрано у табл. 1. Окрім згаданих вище характеристик деформаційних залежностей електропровідності $\sigma(\rho)$ досліджуваних порошкових матеріалів, у табл. 1 також наведено величину коефіцієнта $r_в = (\rho_к - \rho_0)/(\rho_{max} - \rho_0)$, що характеризує відновлюваність об'єму порошкового матеріалу після його деформації підчас процесу навантаження–розвантаження, тут ρ_{max} — максимальне значення густини суміші, яке досягається на експерименті (для більшості зразків $\rho_{max} = \rho_{\sigma m}$). Зазначимо, що введений нами коефіцієнт $r_в$ дорівнює 0 при цілковитому відновленні початкового об'єму матеріалу після зняття навантаження та пря-

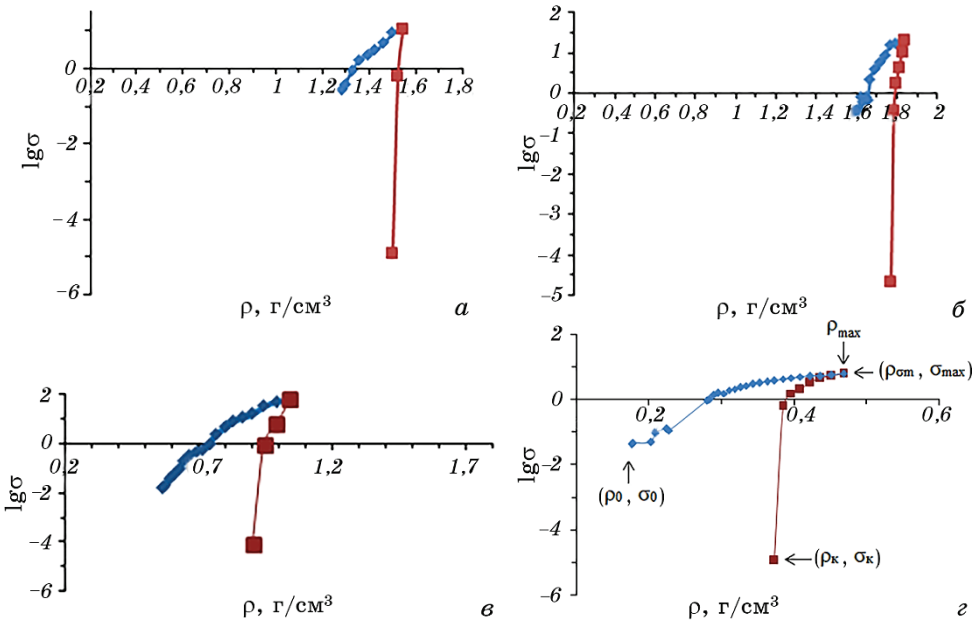


Рис. 2. Залежності електропровідності σ [(Ом·см)$^{-1}$] від густини ρ матеріалу: *а* — дрібнодисперсний порошок Ti, *б* і *в* — композити Ti + 1,5% мас. ВНТ і Ti + 15% мас. ВНТ, відповідно, *г* — масив ВНТ; ◆ —навантаження, ■ — розвантаження. Для зручності оцінки порядків зміни величини σ представлено lg(σ).

Fig. 2. Dependences of electrical conductivity σ [(Ohm·cm)$^{-1}$] on the density ρ of material: *a*—fine Ti powder, *б* and *в*—composites Ti + 1.5% wt. CNT and Ti + 15% wt. CNT, respectively, *г*—array of CNT; ◆—loading, ■—unloading. For convenience of estimation of orders of σ changing, the lg(σ) is presented.

мує до 1 за повної відсутності такого відновлення.

Як видно з таблиці 1, збільшення вмісту ВНТ від 1,5% мас. і вище призводить до практично монотонного зменшення густини сумішей як у вихідному стані, так і в процесі стиснення та після зняття навантаження. За концентрацій ВНТ ≤ 1,5% мас., навпаки, відбувається ущільнення вихідного порошкового матеріалу за рахунок заповнення ВНТ вільного простору між металевими частинками. Це знаходить своє відображення й у поведінці електропровідності σ_0 нескомпактованих порошків: при 1,5% мас. ВНТ вона більша за провідність порошку чистого титану, а при більших концентраціях ВНТ (окрім 3% мас. ВНТ) — менша. При цьому вона може зменшуватися відносно значення для Ti більше ніж на порядок величини

ТАБЛИЦЯ 1. Основні параметри деформаційних залежностей електропровідності досліджених порошкових матеріалів в залежності від вмісту багатошарових ВНТ: ρ_0 і σ_0 — густина та електропровідність у початковому стані; $\rho_{\sigma m}$ і σ_{max} — густина та електропровідність у точці максимуму залежності $\sigma(\rho)$; $\rho_к$ і $\sigma_к$ — густина та електропровідність у кінцевому стані; $r_в$ — безрозмірний коефіцієнт, що характеризує відновлюваність об'єму порошку після його деформації.

TABLE 1. The main parameters of deformation dependences of the investigated powder materials electrical conductivity depending on the content of multilayer CNTs: ρ_0 і σ_0—density and electrical conductivity in an initial state; $\rho_{\sigma m}$ and σ_{max}—density and electrical conductivity at the maximum point of dependence $\sigma(\rho)$; $\rho_к$ and $\sigma_к$—density and electrical conductivity in a final state; $r_в$ is a dimensionless coefficient that characterizes the volume recoverability of the powder after its deformation.

Концентрація ВНТ в композиті з Ti, % мас. ВНТ	ρ_0, г/см^3	σ_0, (Ом·см)$^{-1}$	$\rho_{\sigma m}$, г/см^3	σ_{max}, (Ом·см)$^{-1}$	$\rho_к$, г/см^3	$\sigma_к \cdot 10^5$, (Ом·см)$^{-1}$	$r_в$
0	1,28	0,27	1,54	11,94	1,50	1,30	0,85
1,5	1,62	0,37	1,83	21,38	1,79	2,27	0,74
3	0,70	0,34	1,32	22,45	1,24	9,17	0,87
10	0,54	0,023	1,09	38,41	0,97	7,44	0,77
15	0,56	0,017	1,04	63,0	0,90	7,78	0,71
20	0,46	0,053	0,92	57,88	0,78	9,17	0,70
28	0,34	0,026	0,76	19,50	0,67	6,05	0,69
33	0,39	0,039	0,85	23,6	0,77	11,2	0,68
60	0,34	0,019	0,7	12,75	0,6	4,13	0,72
76	0,32	0,018	0,61	7,24	0,53	4,08	0,73
100	0,17	0,04	0,47	6,14	0,38	1,19	0,72

при вмісті ВНТ ≥ 10% мас. та до 2 разів відносно чистого масиву ВНТ. Матеріали з 1,5 і 3% мас. ВНТ є перехідними, тобто їх максимальні та кінцеві густини, як і початкові значення електропровідності, є близькими до аналогічних величин для систем, чиї властивості значною мірою визначає присутність частинок металу, а значення σ_{max} — до систем, що містять більше ВНТ; значення решти характеристик взагалі не підлягають таким простим узагальненням.

Концентраційні залежності максимального та кінцевого значення електропровідності мають цілком закономірний характер: в області концентрацій 1,5–33% мас. ВНТ на них спостерігається максимум, праворуч від якого залежності плавно спадають до значень, характерних для чистих ВНТ, а ліворуч — швидко наближаються до значень для чистого Ti (див. табл. 1 та рис. 3).

Спостережуване на рисунку 2 швидке зростання питомої електропровідності механічної суміші метал–ВНТ при її стисканні обумовлено збільшенням кількості та щільності контактів як між частинками металу і ВНТ, так і між самими металевими частиками та між сусідніми ВНТ. Коли при навантаженні зразка кількість контактів досягає максимуму, як і доля серед них омічних контактів (а тунельних — мінімуму), тоді спостерігається вихід деформаційної залежності електропровідності на насичення.

Про утворення саме композиту найбільш наочно свідчать резуль-

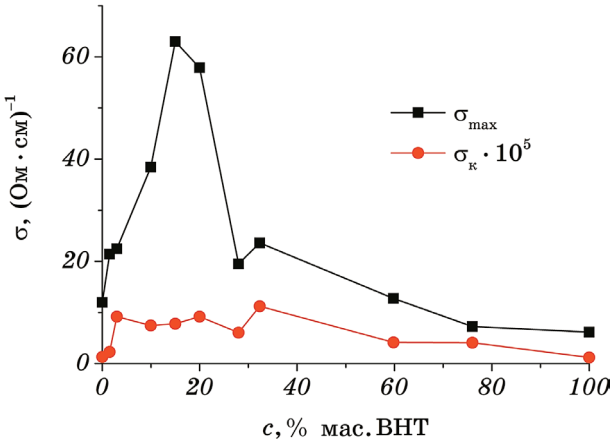


Рис. 3. Залежності максимального (σ_{max}) та кінцевого ($\sigma_к \cdot 10^5$) значень електропровідності нанокомпозитів системи Ti–ВНТ від концентрації (*c*) ВНТ.

Fig. 3. Dependences of the maximal (σ_{max}) and final ($\sigma_к \cdot 10^5$) values of the electrical conductivity of nanocomposites of the Ti–CNT system on the concentration (*c*) of CNT.

тати, представлені на рис. 3. На залежності максимальної електропровідності (σ_{max}) від концентрації ВНТ спостерігається пік в околі 15% мас. ВНТ (σ_{max} = 63 (Ом·см)$^{-1}$), що більше ніж у 5 разів перевищує значення σ_{max} для порошку чистого Ti, та на порядок — значення для масиву чистих ВНТ. Подальше збільшення концентрації ВНТ призводить до зменшення електропровідності матеріалу. Ширина піка охоплює інтервал концентрацій приблизно 1,5–33% мас. ВНТ, який можна вважати областю утворення композиту Ti–ВНТ з найбільш яскраво вираженим ефектом відмінності його електричних властивостей від усереднених значень для звичайної суміші.

Як видно з рисунку 2, змінюються також і механічні властивості досліджуваних матеріалів — із зростанням концентрації ВНТ зростає здатність композитів до пружної релаксації при знятті навантаження, про що свідчать більш довгі для більших концентрацій ВНТ ділянки збігу деформаційних залежностей на етапах навантаження і розвантаження. Про це також свідчить зменшення значень коефіцієнту $r_в$ (табл. 1).

Отже, можна стверджувати, що в певному діапазоні значень концентрації ВНТ їх механічна суміш з дрібнодисперсними частинками Ti набуває властивостей, зокрема механічних та електричних, яких не було у вихідних компонент суміші і які не є звичайним усередненням відповідних характеристик цих компонент. Такий матеріал з якісно і кількісно відмінними фізичними властивостями порівняно з його вихідними компонентами є за визначенням композитом.

Зміна механічних властивостей композиту в досліджуваному діапазоні деформацій пов'язана з конкурентним впливом ущільнення при стисканні армуючих матеріал металевих частинок та пружністю згорнутих у клубки багатошарових ВНТ, що заповнюють простір між частинками металу. Зазначимо, що сама довга ділянка збігу прямого і зворотного ходу деформаційної залежності електропровідності спостерігається саме для чистих ВНТ (рис. 2, *г*). Нелінійність змін значень максимальної σ_{max} та кінцевої $\sigma_к$ електропровідності при зміні вмісту ВНТ у суміші (рис. 3) пояснюється також конкуренцією кількох чинників, а саме, низької концентрації у ВНТ електронів провідності ($n \sim 10^{13}$ см$^{-3}$), які мають високу рухливість ($\mu \sim 10^5$ см^2/(В·с)) [34], та, навпаки, високої концентрації носіїв заряду (~10^{22} см$^{-3}$) в металі з порівняно низькою їх рухливістю (для Ti $\mu \approx 2$ см^2/(В·с) [35]) за можливості перерозподілу електронної концентрації між компонентами, а також конкуренцією внесків в електропровідність від електричних контактів тунельного і омічного типів між частинками композиту.

Ущільнення чистого порошку Ti сприяє збільшенню площі контактів між частинками Ti та між ними і електродами й, відповідно, зростанню електропровідності матеріалу, що компактується. При

цьому зворотний хід залежності електропровідності від густини свідчить про майже повну відсутність пружної складової у деформації цього порошку — відновлення форми (об'єму) практично не відбувається. Додавання до порошку Ti 1,5 і 3% мас. ВНТ (див. рис. 2, *б*) збільшує електропровідність σ_0 вихідного матеріалу лише на 26–30% (через появу додаткового каналу перетікання зарядів, але за малої його провідності, тобто за малої провідності масиву ВНТ без їх стискання, див. рис. 2, *г*) та збільшує майже у 2 рази її максимальне значення σ_{max} через заповнення порожнин між частинками металу нановуглецевим матеріалом, провідність якого при стисканні композиту зростає завдяки появі в його об'ємі провідних містків із ВНТ, яким притаманна значно більша, ніж у Ti, рухливість зарядів вздовж осей окремих ВНТ. При цьому ВНТ мають численні тунельні та омічні контакти не лише між собою, а й з частинками Ti, що призводить до зростання у ВНТ кількості вільних електронів n. Згідно з класичною електронною теорією металів питома електропровідність матеріалу прямо пропорційна концентрації електронів провідності та їх рухливості. Отже, завдяки збільшенню n у ВНТ та утворенню ними провідної мережі значно зростає провідність композиту в цілому.

Як видно з рисунку 2, *г* та останньої строчки табл. 1, чистий масив ВНТ навіть при його стисканні має відносно малу провідність (6,14 $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$). Разом з більш низькою, ніж у композиту, провідністю чистого Ti — 11,94 $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ (рис. 2, *а* та перша строчка табл. 1) це є ознакою якісних змін у композиті, оскільки в окресленому вище діапазоні значень концентрації ВНТ (1,5–33% мас.) провідність композиту (19,5–63 $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$) суттєво перевищує суму провідностей чистих компонент, яка могла б реалізуватися при їх гіпотетичному паралельному з'єднанні, найбільш сприятливому для зменшення загального опору звичайної суміші.

Для системи Ti + 15% мас. ВНТ початкове значення електропровідності є найменшим, а максимальне — найбільшим серед усіх досліджених вище систем. Через значно зменшену завдяки більшому вмісту ВНТ кількість контактів між провідними частинками Ti та низьку провідність самого неущільненого масиву ВНТ вихідна електропровідність (σ_0) цього композиту більше ніж на порядок менша, ніж у неущільненого порошку чистого Ti. При цьому, стискання даного композиту призводить до утворення більш розгалуженої, ніж у випадку систем з 1,5 і 3% мас. ВНТ, мережі з ланцюжків ВНТ, концентрація вільних електронів у котрих збільшується за рахунок зростання при ущільненні матеріалу кількості та площі контактів ВНТ з металевими частинками, що призводить до зростання для цього композиту максимального значення електропровідності більше ніж у 5 разів (σ_{max} = 63 $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$) порівняно з відповідною величиною для порошку чистого Ti.

Для ущільненого композиту з концентрацією 15% мас. ВНТ механізм переносу електронів з металу до вуглецевих нанотрубок є найбільш ефективним за рахунок оптимальної кількості та щільності контактів ВНТ з частинками металу та між собою. При подальшому збільшенні концентрації ВНТ їх кількість у проміжках між частинками металу збільшується, що призводить до зменшення відносної кількості контактів Ti–ВНТ порівняно з відносною кількістю контактів між самими нанотрубками та, відповідно, до зменшення середньої концентрації вільних електронів у ВНТ. Крім того, більша початкова розпушеність (менша густина) сумішей із більшим вмістом ВНТ призводить до неможливості за однакових максимальних амплітуд руху поршня досягати більших густин порошку (див. табл. 1), що призводить до зменшення за максимально досяжного стиснення як кількості контактів між різного роду складовими елементами композиту, так і долі серед них омічних контактів. Усе це порушує оптимальні умови переходу електронів з металевих частинок до ВНТ та їх переходу між останніми й обумовлює поступове зменшення електропровідності до рівня, притаманного суміші.

Оскільки збільшення концентрації вільних електронів у ВНТ відбувається за рахунок зменшення їх кількості у частинках металу, то ВНТ завдяки кулонівській взаємодії будуть притягатися до частинок Ti, і тим більше, чим ефективнішим буде описаний вище перерозподіл електронів, що, в свою чергу, підвищує щільність контактів між різнорідними елементами композиту та збільшує ефективність транспорту та перерозподілу електронів між компонентами. Свідченням впливу на кінетичні властивості композитів подібних ефектів самопідсилення переносу вільних зарядів є власне немонотонність концентраційної залежності $\sigma_{max}(c)$ з її максимумом при 15% мас. ВНТ (рис. 3). Зауважимо, що вплив на зазначені нелінійні ефекти у $\sigma_{max}(c)$ іншого фактору, а саме перколяційного переходу для мережі ВНТ, коли струм переважно починає протікати вздовж контактуючих між собою ланок ВНТ, в повній мірі реалізується вже за концентрації у 1,5% мас. ВНТ і не може бути поясненням подальшого зростання $\sigma_{max}(c)$ аж до значень c = 15% мас. ВНТ та наступного зменшення цієї величини. Він в принципі не може пояснити немонотонну поведінку електропровідності при зростанні концентрації ВНТ, оскільки передбачає її монотонний вихід на насичення після досягнення перколяційного порогу.

Варто зазначити, що аналіз зміни механічних властивостей суміші дає дещо іншу оцінку концентрації ВНТ, за якої спостерігається максимальний ефект від утворення композиту. Так, величина незворотного ущільнення порошкових зразків, пов'язана через коефіцієнт $r_в$ з відмінністю між початковим (ρ_0) і кінцевим ($\rho_к$) значеннями густини матеріалу (див. табл. 1), є найменшою ($r_в = 0,68$) за

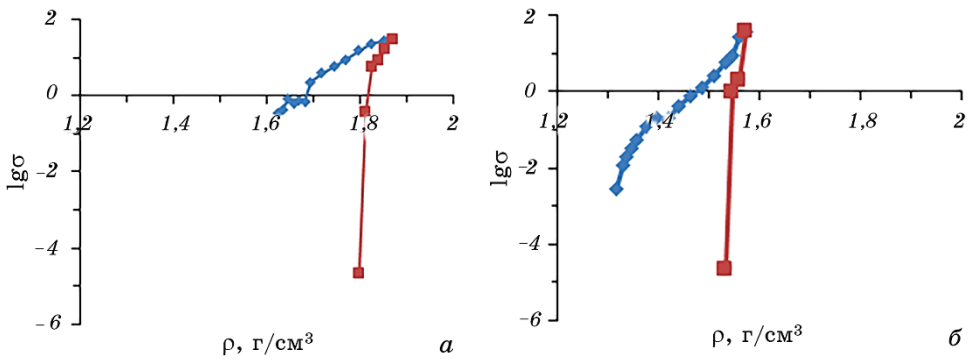
концентрації у 33% мас. ВНТ, у той час як аналіз електропровідності вказує на максимальний ефект відхилення властивостей матеріалу від властивостей суміші за концентрації 15% мас. ВНТ. При цьому аналіз як механічних, так і електричних властивостей дає однаковий діапазон концентрацій ВНТ (1,5–33% мас.), в якому мають місце якісні і кількісні зміни і, відповідно, утворення композиту. Це дозволяє зробити висновок, що утворення композиту можна очікувати лише за суттєвого взаємовпливу його складових, який у нашому випадку є найбільш помітним, коли кількість контактів між різнорідними елементами суміші є порівняною з кількістю контактів між елементами одного типу. Реалізація такого стану речовини створює передумови як для утворення з ВНТ розгалуженої мережі провідних каналів, так і для переходу частини електронів провідності з металу до нанотрубок, що у сукупності й забезпечує необхідні умови для утворення композиту Ti–ВНТ.

Після процесу навантаження–розвантаження не лише густина матеріалу $\rho_к$, а й його електропровідність $\sigma_к$ змінюється незворотнім чином (див. табл. 1 та рис. 3). При цьому, як можна бачити з рис. 3, на концентраційній залежності $\sigma_к$ спостерігається пологий максимум в тому ж діапазоні концентрацій, що і для аналогічної залежності σ_{max}, тобто за тих самих умов, коли утворюється композит. При цьому максимум залежності $\sigma_к(c)$ припадає на ту ж саму концентрацію ВНТ, за якої спостерігаються максимальні зміни механічних властивостей композиту. Це свідчить про можливість зміни електронних властивостей композитів шляхом їх обробки пресуванням та ставить питання щодо необхідності дослідження впливу величини тиску на електропровідність таких систем.

4. ВПЛИВ ОБРОБЛЕННЯ ПРЕСУВАННЯМ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ Ti–ВНТ

Для з'ясування впливу оброблення пресуванням на порошки композитних матеріалів зразки з перехідними властивостями (1,5 та 3% мас. ВНТ) було піддано ущільненню під дією значно більшого тиску (~10^7 Па), ніж той, що мав місце підчас навантаження–розвантаження при дослідженні деформаційної залежності електропровідності. Після компактування зразки виймалися з форм та подрібнювалися, після чого досліджувалися деформаційні залежності електропровідності одержаних порошків.

Як можна бачити з рис. 4 і табл. 2, за меншої концентрації ВНТ у 1,5% мас., початкова густина зразка є такою ж, як і для непресованого порошку, а за максимального навантаження його електропровідність та пружні властивості стають більшими, ніж у композита, необробленого пресуванням. Натомість для зразка з вдвічі більшим вмістом ВНТ (3% мас.) спостерігається після обробки пресуванням



ис. 4. Залежності електропровідності σ [(Ом·см)$^{-1}$] від густини ρ композитів Ti + 1,5% мас. ВНТ (*а*) та Ti + 3% мас. ВНТ (*б*) після їх оброблення пресуванням; ◆ — навантаження, ■ — розвантаження.

Fig. 4. Dependences of the electrical conductivity σ [(Ohm·cm)$^{-1}$] on the density ρ of composites Ti + 1.5% wt. CNT (*a*) and Ti + 3% wt. CNT (*б*) after pressure materials treatment; ◆—loading, ■—unloading.

зростання величин як початкової, так і максимально досягнутої на експерименті густини матеріалу.

Зазначимо, що початкова густина зросла майже удвічі і перевищила, як і у випадку композиту Ti + 1,5% мас. ВНТ, початкову густину чистого титану. При цьому початкове значення електропровідності в першому випадку залишається майже без зміни порівняно з непресованим композитом, а у другому випадку зменшується на 2 порядки величини. Це є додатковим свідченням того, що композити з кількістю нановуглецевого наповнювача, якої вистачає переважно на заповнення порожнин між частинками металу, якісно відрізняються від композитів, у яких наповнювач може значною мірою зменшити кількість контактів між частинками Ti. Останнє призводить до зменшення загальної провідності середовища без навантаження та до її зростання при навантаженні порошкового зраз-

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри деформаційних залежностей електропровідності композитних матеріалів після оброблення пресуванням.

TABLE 2. Parameters of deformation dependences of electrical conductivity after pressure composite materials treatment.

Матеріал зразка	ρ_0, г/см^3	σ_0, (Ом·см)$^{-1}$	ρ_{max}, г/см^3	σ_{max}, (Ом·см)$^{-1}$	$r_в$
Ti + 1,5% мас. ВНТ	1,62	0,35	1,86	31,37	0,71
Ti + 3% мас. ВНТ	1,31	0,003	1,57	36,88	0,85

ка за рахунок появи додаткових і більш ефективних шляхів протікання струму (через перерозподіл вільних носіїв заряду між компонентами композиту, що є більш важливим за концентрацій ВНТ, вищих за поріг перколяції). Також зазначимо, що для обох опресованих зразків здатність до відновлення форми дещо зросла (табл. 2).

Порівнюючи електричні характеристики оброблених пресуванням і необроблених систем, можна також бачити, що після механічної обробки обох композитів спостерігається зростання максимального значення їх електропровідності приблизно у ≅1,5 рази. Для обробленої пресуванням системи Ti + 3% мас. ВНТ максимальне значення електропровідності є найбільшим (36,89 $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$) серед двох досліджених зразків. Причиною такої пам'яті матеріалу до оброблення тиском є, ймовірно, зміна під дією значного навантаження форми та провідності окремих порошинок композитів. Це може відбуватися переважно через налипання ВНТ на частинки металу, що при наступному подрібненні та навантаженні системи призводить до зменшення кількості прямих контактів між частинками металу та до зростання числа контактів між ВНТ. При цьому останні вже мають збільшену концентрацію вільних носіїв заряду завдяки їх щільному приляганню (через налипання) до частинок металу.

Викладене вище свідчить, що шляхом попереднього оброблення пресуванням можна суттєво збільшити максимальне значення електропровідності наноструктурованих композитів Ti–ВНТ, які є перспективним електродним матеріалом для сучасної альтернативної енергетики, зокрема для фототермоемісійних прямих перетворювачів сонячної енергії в електричну.

5. ВИСНОВКИ

Як свідчать одержані результати, механічні суміші порошку титану та насипного масиву багатошарових вуглецевих нанотрубок можуть утворювати композити з механічними та електричними властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей як вихідних компонент, так і усереднених значень для звичайної суміші. При цьому електропровідність таких композитів може змінюватися на 4–5 порядків величини в залежності від концентрації ВНТ та прикладеного ущільнюючого матеріал навантаження: при навантаженні вона зростає від початкового значення, яке для різних досліджених систем відрізняється на порядки величини, до максимального значення, яке лежить в діапазоні 6–63 $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. При цьому зворотний хід залежності електропровідності від густини свідчить про ступінь пружної складової у деформації порошків, що характеризується введеним в роботі коефіцієнтом відновлення форми (об'єму), значення якого в нашому випадку лежать в межах від $r_в = 0{,}85$ для чис-

того Ti (форма практично не відновлюється) до $r_в = 0{,}68$ для композиту з 33% мас. ВНТ. Показано, що чистий масив ВНТ навіть при його стисканні має відносно малу провідність, а система Ti + 15% мас. ВНТ має найменше початкове та найбільше максимальне значення електропровідності серед усіх попередньо не пресованих систем. Саме ця концентрація ВНТ відповідає максимальному відхиленню електричних властивостей композиту від аналогічних властивостей звичайної суміші. При цьому аналіз як механічних, так і електричних властивостей дає однаковий діапазон концентрацій ВНТ — 1,5–33% мас., в якому мають місце якісні і кількісні зміни матеріалу та утворюється композит. Показано, що утворення композиту можна очікувати лише за суттєвого взаємовпливу його складових, який у нашому випадку є найбільш помітним, коли кількість контактів між різнорідними елементами суміші є близькою до кількості контактів між елементами одного типу (ВНТ). При цьому виникають передумови як для утворення при стисканні розгалуженої мережі провідних каналів з ВНТ, так і для переходу частини електронів провідності з металу (де їх багато, але з малою рухливістю) до нанотрубок (де їх концентрація мала, але рухливість велика). Сукупна дія цих ефектів, як і конкуренція внесків в електропровідність від електричних контактів тунельного і омічного типів між частинками композиту, обумовлюють утворення композитів Ti–ВНТ.

Оброблення пресуванням систем Ti–ВНТ з перехідними властивостями, що мають місце за відносно малої концентрації (до 3% мас.) ВНТ, сприяє зростанню максимального значення електропровідності у ≅1,5 рази. Це може відбуватися завдяки зміні внаслідок дії значного тиску форми та провідності окремих порошинок композитів через налипання ВНТ на частинки металу, що при наступному подрібненні та навантаженні матеріалу призводить до зменшення прямих контактів між частинками металу та до зростання контактів між ВНТ з підвищеною концентрацією вільних носіїв заряду завдяки численним і щільним контактам між багатошаровими нанотрубками і металом.

Отже, дослідження деформаційних та концентраційних залежностей механічних та електричних властивостей метал–вуглецевих нанокомпозитів дозволяє зробити висновок про бажаний механізм транспорту вільних носіїв заряду через інтерфейси між складовими частинами таких наноматеріалів та оптимізувати як характеристики самих цих інтерфейсів, так і квазічастинкового транспорту крізь них. Значна електропровідність наноструктурованих композитних матеріалів системи Ti–ВНТ та велике аспектне відношення ВНТ, що можуть виступати над поверхнею композиту, робить такі матеріали перспективними для створення електродів для «холодних» фототермоемісійних перетворювачів теплової та променистої енер-

гії на електричну.

Роботу виконано в рамках цільової програми НАН України (КПКВК 6541030) та бюджетної програми «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» (КПКВК 6541230).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Zh. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents, and C. Dekker, *Nature*, **402**: 273 (1999).
2. S. A. Curran, J. Talla, S. Dias, D. Zhang, and D. Carroll, *J. Appl. Phys.*, **105**: 073711 (2009).
3. K. Ahmad, W. Pan, and S. L. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 133122 (2006).
4. J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, **44**: 5893 (2003).
5. M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, and A. G. Yodh, *Adv. Mater.*, **17**: 1186 (2005).
6. E. Kymakis, I. Alexandou, and G. A. Amaratunga, *Synthetic Metals*, **127**: 59 (2002).
7. M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, and A. G. Yodh, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 161909 (2005).
8. I. Balberg, *Carbon*, **40**: 139 (2002).
9. M. Foygel, R. D. Morris, D. Anez, S. French, and V. L. Sobolev, *Phys. Rev. B*, **71**: 104201 (2005).
10. I. Balberg, *Phys. Rev. Lett.*, **59**: 1305 (1987).
11. Ch. Li, E. T. Thostenson, and T.-W. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 223114 (2007).
12. J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**: 1793 (1963).
13. Q. Li, Ch. A. Rottmair, and R. F. Singer, *Composites Sci. Technol.*, **70**: 2242 (2010).
14. Е. В. Ануфриева, М. Г. Краковяк, *Физика твердого тела*, **44**, вып. 3: 443 (2002).
15. А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *Успехи физических наук*, **163**, № 2: 33 (1993).
16. J. Keith Nelson, *Dielectric Polymer Nanocomposites* (Springer Science & Business Media: 2009).
17. *Полипропилен* (Ред. В. Пилипского, И. Ярцева) (Москва: Химия: 1967).
18. Р. Х. Хисамов, К. С. Назаров, Л. Р. Зубаиров, А. А. Назаров, Р. Р. Мулюков и др., *Физика твердого тела*, **57**, № 1: 37 (2015).
19. R. M. Sundaram, A. Sekiguchi, M. Sekiya, T. Yamada, and K. Hata, *R. Soc. Open Sci.*, **5**, Iss. 11: 180814 (2018).
20. S. R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, *Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites* (Boca Raton: CRC Press: 2011).
21. A. Bachmaier and R. Pippan, *International Mater. Rev.*, **53**, No. 1: 41 (2013).
22. T. Yildirim and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **94**: 175501 (2005).
23. E. Durgun, *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 226102 (2006).
24. J. Kong, *Science*, **287**: 622 (2006).
25. P. G. Collins, *Science*, **287**: 1801 (2000).
26. Guo-ran Li, Feng Wang, Qi-wei Jiang, Xue-ping Gao, and Pan-wen Shen, *Carbon, Advantante Chemie*, **49**: 3653 (2010).

27. Kh. S. Munir, P. Kingshott, and C. Wen, *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, **40**: 38 (2015).
28. S. Sharma, P. Kumar, and R. Chandra, *J. Composite Mater.*, **52**, Iss. 29: 4117 (2018).
29. М. М. Нищенко, Г. Ю. Михайлова, Е. И. Архипов, В. Ю. Кода, Г. П. Приходько, Ю. И. Семенцов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 4: 437 (2009).
30. G. Yu. Mikhailova M. M. Nishchenko V. N. Pimenov E. E. Starostin, and V. I. Tovtin, *Inorganic Mater.: Appl. Res.*, **10**, No. 5: 1052 (2019).
31. М. М. Нищенко, Г. Ю. Михайлова, Б. В. Ковальчук, И. М. Сидорченко, В. В. Аникеев, Н. А. Шевченко, В. М. Порошин, Г. П. Приходько, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 2: 169 (2018).
32. S. Zhang, Ch. Ji, Zh. Bian, R. Liu, X. Xia, D. Yun, L. Zhang, Ch. Huang, and A. Cao, *Nano Lett.*, **11**: 3383 (2011).
33. М. М. Нищенко, Г. Ю. Михайлова, М. Я. Шевченко, Патент на корисну модель: № 94148; заяв. 16.06.2014 (Опубл. 27.10.2014, Бюл. 20).
34. Д. В. Соколов, Н. А. Давлеткильдеев, И. А. Лобов, *Омский научный вестник*, **159**, № 3: 114 (2018).
35. Е. Е. Привалов, *Основы электроматериаловедения: учебное пособие* (Москва; Берлин: Директ-Медиа: 2017).

REFERENCES

1. Zh. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents, and C. Dekker, *Nature*, **402**: 273 (1999).
2. S. A. Curran, J. Talla, S. Dias, D. Zhang, and D. Carroll, *J. Appl. Phys.*, **105**: 073711 (2009).
3. K. Ahmad, W. Pan, and S. L. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 133122 (2006).
4. J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, **44**: 5893 (2003).
5. M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, and A. G. Yodh, *Adv. Mater.*, **17**: 1186 (2005).
6. E. Kymakis, I. Alexandou, and G. A. Amaratunga, *Synthetic Metals*, **127**: 59 (2002).
7. M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, and A. G. Yodh, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 161909 (2005).
8. I. Balberg, *Carbon*, **40**: 139 (2002).
9. M. Foygel, R. D. Morris, D. Anez, S. French, and V. L. Sobolev, *Phys. Rev. B*, **71**: 104201 (2005).
10. I. Balberg, *Phys. Rev. Lett.*, **59**: 1305 (1987).
11. Ch. Li, E. T. Thostenson, and T.-W. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 223114 (2007).
12. J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**: 1793 (1963).
13. Q. Li, Ch. A. Rottmair, and R. F. Singer, *Composites Sci. Technol.*, **70**: 2242 (2010).
14. E. V. Anufrieva and M. G. Krakovyak, *Fizika Tverdogo Tela*, **44**, No. 3: 443 (2002) (in Russian).
15. A. V. Eleckii and B. M. Smirnov, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **163**, No. 2: 33 (1993) (in Russian).

16. J. Keith Nelson, *Dielectric Polymer Nanocomposites* (Springer Science & Business Media: 2009).
17. *Polipropilen* (Eds. V. Pilipskogo and I. Yarceva) (Moscow: Khimiya: 1967) (in Russian).
18. R. H. Hisamov, K. S. Nazarov, L. R. Zubairov, A. A. Nazarov, R. R. Mulyukov et al., *Fizika Tverdogo Tela*, **57**, No. 1: 37 (2015) (in Russian).
19. R. M. Sundaram, A. Sekiguchi, M. Sekiya, T. Yamada, and K. Hata, *R. Soc. Open Sci.*, **5**, Iss. 11: 180814 (2018).
20. S. R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, *Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites* (Boca Raton: CRC Press: 2011).
21. A. Bachmaier and R. Pippan, *International Mater. Rev.*, **53**, No. 1: 41 (2013).
22. T. Yildirim and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **94**: 175501 (2005).
23. E. Durgun, *Phys. Rev. Lett.*, **97**: 226102 (2006).
24. J. Kong, *Science*, **287**: 622 (2006).
25. P. G. Collins, *Science*, **287**: 1801 (2000).
26. Guo-ran Li, Feng Wang, Qi-wei Jiang, Xue-ping Gao, and Pan-wen Shen, *Carbon, Advantante Chemie*, **49**: 3653 (2010).
27. Kh. S. Munir, P. Kingshott, and C. Wen, *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, **40**: 38 (2015).
28. S. Sharma, P. Kumar, and R. Chandra, *J. Composite Mater.*, **52**, Iss. 29: 4117 (2018).
29. M. M. Nishchenko, G. Yu. Mihaylova, E. I. Arkhipov, V. Yu. Koda, G. P. Prikhod'ko, and Yu. I. Sementsov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **31**, No. 4: 437 (2009) (in Russian).
30. G. Yu. Mikhailova M. M. Nishchenko V. N. Pimenov E. E. Starostin, and V. I. Tovtin, *Inorganic Mater.: Appl. Res.*, **10**, No. 5: 1052 (2019).
31. M. M. Nishchenko, H. Yu. Myhailova, B. V. Kovalchuk, I. M. Sydorchenko, V. V. Anikeev, N. Ya. Shevchenko, V. M. Poroshyn, and G. P. Pryhodko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 2: 169 (2018) (in Russian).
32. S. Zhang, Ch. Ji, Zh. Bian, R. Liu, X. Xia, D. Yun, L. Zhang, Ch. Huang, and A. Cao, *Nano Lett.*, **11**: 3383 (2011).
33. M. M. Nishchenko, H. Yu. Mykhailova, and M. Ya. Shevchenko, Patent na Korysnu Model, No. 94148; Zayav. 16.06.2014 (Publ. 27.10.2014, Bull. 20).
34. D. V. Sokolov, N. A. Davletkil'deev, and I. A. Lobov, *Omskiy Nauchnyy Vestnik*, **159**, No. 3: 114 (2018) (in Russian).
35. E. E. Privalov, *Osnovy Elektromaterialovedeniya: Uchebnoe Posobie* (Moscow; Berlin: Direkt-Media: 2017) (in Russian).