

ELECTRONIC STRUCTURE AND PROPERTIES

PACS numbers: 31.15.es, 62.20.de, 71.15.Mb, 71.20.Ps, 81.05.Je, 81.05.Mh

Першопринципне моделювання особливостей електронної структури композита TiC–TiB₂

I. В. Плющай, Т. В. Горкавенко, Т. Л. Цареградська,
О. І. Плющай*, О. О. Каленик

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна*
**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Методом функціонала густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакета програм ABINIT проведено моделювання електронних та пружних властивостей систем, що складають композит TiC–TiB₂. Виконано аналіз електронних спектрів дибориду титану, карбиду титану та побудованої надкомірки композиту TiC–TiB₂. Встановлено, що основною особливістю електронної структури досліджених систем є розташування рівня Фермі у локальному мінімумі енергетичної залежності густини електронних станів, що формується переважно 3d-електронними станами атомів Титану. Показано, що незначна дифузія атомів Карбону та Бору в композиті TiC–TiB₂ не призводить до кардинальних змін електронної структури композиту. Розрахований модуль всебічного стиснення надкомірки композиту TiC–TiB₂ практично не відрізняється від такого для TiB₂.

Ключові слова: диборид титану, карбід титану, композит, електронний

Corresponding author: Inna Vyachyslavivna Plyushchay
E-mail: inna.plyushchay@gmail.com

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine*
**G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. V. Plyushchay, T. V. Gorkavenko, T. L. Tsaregradskaya, A. I. Plyushchay, and O. O. Kalenyk, *Ab initio* Modelling of Electronic Structure Features of TiC–TiB₂ Composite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 43, No. 9: 1257–1268 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.09.1257](https://doi.org/10.15407/mfint.43.09.1257).

спектр, пружні властивості.

Using the density functional method in the general gradient approximation, the electronic and elastic properties of the systems inherent in the TiC–TiB₂ composite are simulated using the ABINIT software package. The electronic spectra of titanium diboride, titanium carbide, and the constructed supercell of TiC–TiB₂ composite are analysed. As established, the main feature of the electronic structure of the studied systems is the location of the Fermi level in the local minimum of the energy dependence of the electronic states density, which is formed mainly by 3d-electronic states of titanium atoms. As shown, a slight diffusion of carbon and boron atoms in the Ti–TiB₂ composite does not lead to radical changes in the electronic structure of the composite. The calculated bulk modulus of the TiC–TiB₂ composite supercell practically does not differ from ones for TiB₂.

Key words: titanium diboride, titanium carbide, composite, electronic spectrum, elastic properties.

(Отримано 27 липня 2021 р.)

1. ВСТУП

Як відомо, композитні матеріали можуть водночас поєднувати в собі кращі властивості та долати недоліки складових композита. Саме таким є керамічно-матричний композит TiC–TiB₂. Самі по собі сполуки карбіду та дибориду титану мають високі фізико-механічні характеристики, такі як твердість, стійкість до корозії, високий модуль Юнга та високу температуру топлення. Однак композитний матеріал TiC–TiB₂ демонструє ще кращі характеристики, порівняно з однофазною керамікою, а саме вищу температуру топлення, твердість, зносостійкість та в'язкість під час руйнування [1, 2]. Завдяки відмінному поєднанню механічних та електричних властивостей карбідно-боридні композити перехідних металів мають широке застосування як конструкційні матеріали у високотемпературній техніці, аерокосмічній, оборонній та ядерній промисловостях.

Експериментальні дослідження фізико-хімічної взаємодії складових керамічно-матричного композита TiC–TiB₂ під час формування, обробки та виготовлення даного матеріалу проведено в роботах [1–4]. В цих роботах також досліджено механічні властивості TiC–TiB₂. Однак, нам відома лише одна теоретична робота, в якій досліджували електронні властивості композита TiC–TiB₂ [5]. У даній роботі досліджено вплив типів хімічних зав'язків на електронні властивості композита методом функціоналу густини та представлено густини електронних станів композита TiC–TiB₂, а також локальні спектри складових, однак не проведено дослідження впливу оточення на локальні спектри, а також не проводилась релаксація атомних позицій у разі утворення композита. Отже, теоретичне ви-

вчення особливостей електронних і пружних властивостей композита TiC–TiB₂ є актуальною задачею.

2. МЕТОДИКА

У даній роботі проведено першопринципне моделювання атомної структури, електронних спектрів та модуля всебічного стиснення композита TiC–TiB₂. Розрахунок проводили методом функціоналу густини [6] в узагальненому градієнтному наближенні [7] за допомогою пакету програм ABINIT [8].

Надкомірку композита TiC–TiB₂ будували з наступних міркувань. Кристалічну ґратницю карбиду титану відносять до структурного типу NaCl. Таку ґратницю можна розглядати як дві ГЦК-ґратниці з атомів Ti та C, зсунуті одна відносно одної на половину просторової діагоналі. Тоді в площинах типу (111) чергуються площини зі структурою щільно упакованих сфер, заповнені виключно атомами Ti або C відповідно. Борид титану має гексагональну щільноупаковану структуру, яка також представляється чергуванням шарів атомів Титану (зі структурою щільного пакування сфер) з графітоподібними шарами атомів Бору. Чисельні експерименти [2, 9, 10] показують, що когерентна границя в композиті TiC–TiB₂ формується вздовж площини, що містить щільноупаковані атоми Титану. Таким чином, можна побудувати надкомірку композита TiC–TiB₂, сумістивши обговорені вище фази вздовж площини, що містить шар атомів Титану зі структурою щільного пакування сфер. Змодельовану нами надкомірку композита TiC–TiB₂, що складається з 24 атомів фази TiC та 36

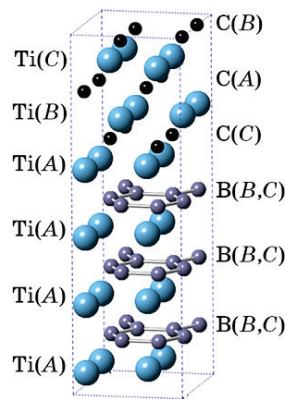


Рис. 1. Надкомірка TiC–TiB₂ (в дужках позначені типи позицій атомів A, B, або C в структурі щільноупакованих сфер).

Fig. 1. TiC–TiB₂ supercell (in brackets are indicated the types of atoms positions A, B, or C in the tightly packed spheres structure).

атомів фази TiB_2 , представлено на рис. 1.

Після побудови надкомірки TiC-TiB_2 провели числовий відпал, оскільки в невідпаленій комірці виникають неізотропні напруження особливо на межі контакту фаз TiC та TiB_2 . На першому етапі відпалу атомні позиції змінювалися відповідно до діючих на атоми сил, розрахованих з перших принципів. На другому етапі числового відпалу крім зміни атомних позицій було дозволено також зміну розмірів надкомірки відповідно до діючих напружень.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Електронні спектри TiB_2 та TiC

Для того, щоб детально проаналізувати особливості електронної структури композита TiC-TiB_2 , розглянемо спершу електронні спектри складових композита, карбіду та дибориду титану. На рис. 2 представлено обчислений електронний спектр дибориду титану та локальні парціальні спектри атомів Титану та Бору. Видно, що основною особливістю електронного спектру TiB_2 є розташування рівня Фермі (позначеного тут і далі вертикальною лінією) у локальному мінімумі енергетичної залежності густини електронних станів, що мінімізує енергію електронної підсистеми. Можна очікувати, що у відповідності з другим принципом термодинаміки дана

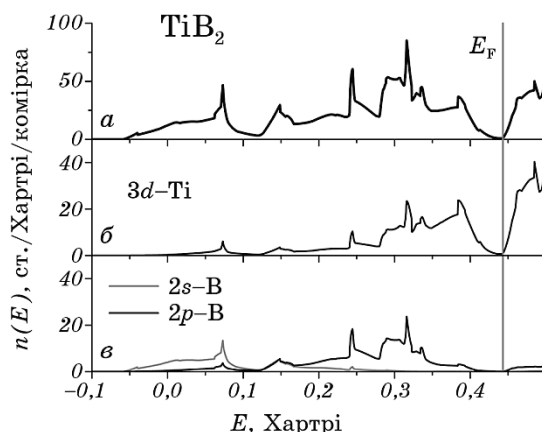


Рис. 2. Густина електронних станів дибориду титану (а), локальний спектр $3d$ -електронних станів атомів Ti (б), локальні спектри $2s$ - та $2p$ -електронних станів атомів B (в).

Fig. 2. The electronic states density of titanium diboride (a), local spectrum of $3d$ -electronic states of Ti atoms (b), local spectra of $2s$ - and $2p$ -electron states of B atoms (c).

особливість електронних спектрів сприяє стабілізації структури дибориду титану. Згідно другого принципу термодинаміки будь-яка багаточастинкова система в умовах постійних параметрів стану (T, V) або (T, P) прагне перейти в стан з мінімальною вільною енергією (Гельмгольца або Гіббса відповідно). В межах нашого підходу ми не розглядаємо температурних збуджень системи (а отже і теплового розширення) і, як умовний критерій стабільності системи, пропонуємо розглядати мінімум енергії електронної підсистеми:

$$U = \int_0^{E_F} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon.$$

Зрозуміло, що до питання застосовності такого критерію треба підходити з обережністю і повний аналіз потребує як розгляду температурних збуджень, так і врахування інших складових повної енергії системи. Проведене дослідження парціальних спектрів атомів Ti та В (рис. 2, б, в) виявило, що електронні стани навколо рівня Фермі в дибориді титану формуються переважно 3d-електронними станами атомів Титану.

Проведений нами розгляд особливостей електронної структури окремої атомної площини зі структурою щільного пакування сфер дозволяє висунути гіпотезу про те, що локальний мінімум, який формується в околі рівня Фермі переважно 3d-електронними станами атомів Титану зумовлений саме атомною будовою шарів, заповнених виключно атомами Титану із структурою щільного пакування сфер. Положення цього мінімуму визначається умовою дифракції плоских хвиль у відповідній площині, яка в моделі майже

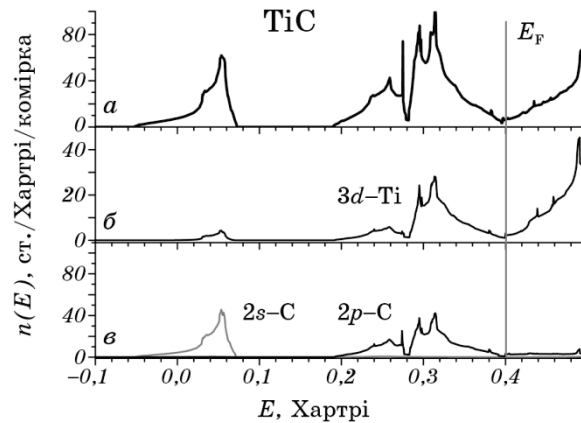


Рис. 3. Густина електронних станів карбіду титану (а), локальний спектр 3d-електронних станів атомів Ti (б), локальні спектри 2s- та 2p-електронних станів атомів C (в).

Fig. 3. The electronic states density of titanium carbide (а), local spectrum of 3d-electronic states of Ti atoms (б), local spectra of 2s- and 2p-electronic states of C atoms (в).

вільних електронів співпадає з умовним «колом Фермі» для плоскої задачі за концентрації $3d$ -електронів близько 2-х електронів на атом. На нашу думку, саме така структурно індукована особливість призводить до формування і інших тугоплавких диборидів перехідних металів із другої групи періодичної системи елементів (ZrB_2 та HfB_2).

Особливості електронної структури карбіду титану (рис. 3) детально проаналізовані нами раніше [11]. Тут лише зазначимо, що як видно з рис. 3, як і у випадку дибориду титану, основною особливістю електронної структури карбіду титану є наявність локального мінімуму густини електронних станів в околі рівня Фермі, що формується переважно $3d$ -електронними станами атомів Титану.

Таким чином, можна зробити висновок, що спорідненість в базових складових фазах композита $TiC-TiB_2$ має місце не тільки стосовно атомної будови шарів атомів Титану, але і в особливостях електронних спектрів поблизу рівня Фермі, що якраз і формуються переважно $3d$ -електронними станами атомів Титану.

3.2. Електронні спектри надкомірки $TiC-TiB_2$

Енергетична залежність густини електронних станів попередньо релаксованої надкомірки $TiC-TiB_2$ (рис. 1) представлена на рис. 4, 5, а, також для детального аналізу електронного спектру композита представлені локальні спектри атомів Титану (рис. 4, б-г), вуглецю і бору (рис. 5, б, в). Щодо інтегрального спектру (рис. 4, а), то головною особливістю, що на нашу думку і призводить до надзвичайної

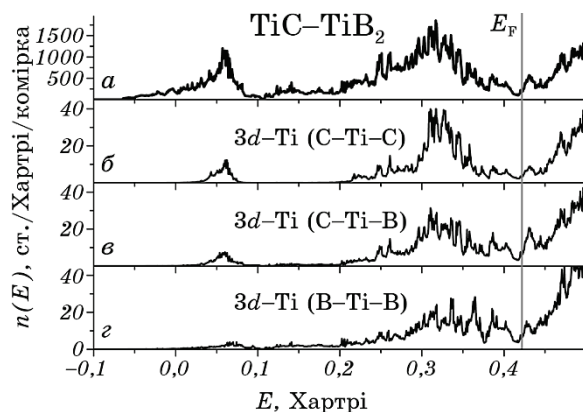


Рис. 4. Електронні спектри надкомірки $TiC-TiB_2$ (а) та локальні спектри атомів Титану з різним оточенням відповідного шару (б-г).

Fig. 4. The electronic spectra of the $TiC-TiB_2$ supercell (a) and the local spectra of titanium atoms with different environments of the corresponding layer (б-г).

стійкості композита TiC–TiB₂, залишається локальний мінімум густини електронних станів в околі рівня Фермі. Як показують наші розрахунки (рис. 4, б–г), цей мінімум формується 3*d*-електронними станами атомів Титану у відповідних шарах і є якісно подібним в незалежності від сусідніх шарів неметалевих атомів: як у випадку шару атомів Ti між шарами атомів C (рис. 4, б), між графітоподібними шарами атомів B (рис. 4, г), так і для «граничного» шару атомів Ti, що межує з шаром атомів C з одного боку та графітоподібним шаром атомів B з другого (рис. 4, в).

Можна також відмітити (рис. 5), що локальні спектри атомів Карбону та Бору в над комірці TiC–TiB₂ якісно не відрізняються від таких в TiC та TiB₂ навіть у шарах, які розташовані поблизу межі поділу, що вочевидь пояснюється незмінністю атомного оточення у разі формування композита TiC–TiB₂. Такий результат наших розрахунків свідчить про дуже високу спорідненість фаз в композиті TiC–TiB₂. Слід зазначити, що отримана нами «спадковість» електронних спектрів композитного матеріалу від електронних спектрів базових матеріалів не співпадає з результатами єдиної відомої нам статті по розрахунку електронних спектрів композита TiC–TiB₂ [5]. Ми пов'язуємо цей факт з тим, що автори [5] використовували кластерний підхід для моделювання композита (кластер містив 21 клас атомів з різним оточенням), що, на нашу думку, і призвело до отримання ними усереднених електронних смуг.

Для моделювання механічних характеристик композита TiC–TiB₂ нами розраховано з перших принципів тиск надкомірки TiC–

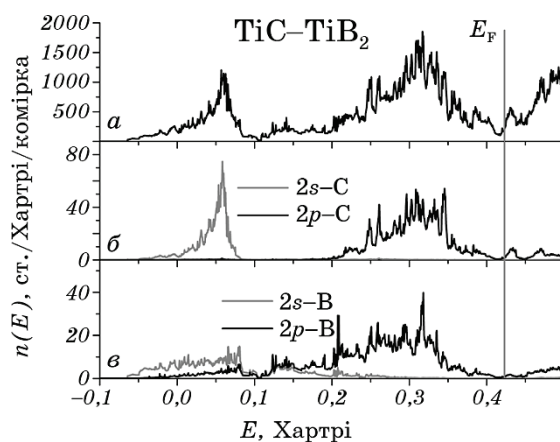


Рис. 5. Електронні спектри надкомірки TiC–TiB₂ (а) та локальні спектри 2*s*- та 2*p*-електронних станів атомів С (б), 2*s*- та 2*p*-електронні стани атомів В (в).

Fig. 5. The electronic spectra of the TiC–TiB₂ supercell (а), the local spectra of 2*s*- and 2*p*-electron states of C atoms (б), 2*s*- and 2*p*-electron states of B atoms (в).

TiB₂ (рис. 1) за ізотропного стиснення та розтягу надкомірки. Детально відповідну процедуру описано в [11]. Цілком очікувано, залежність тиску від об'єму надкомірки виявилась лінійною, що дозволило визначити модуль всебічного стиснення надкомірки композита TiC–TiB₂ як $B = -V(dP/dV) = 253 \pm 1$ ГПа, що практично не відрізняється від такого для TiB₂. Аналогічна процедура, проведена нами для дибориду титану, дає значення модуля всебічного стиснення $B = 258 \pm 1$ ГПа, що добре узгоджується з експериментальними даними [12] $B = 240 \pm 57$ ГПа за кімнатної температури. Таке співпадіння розрахованого модуля всебічного стиснення, на нашу думку, є додатковим свідченням на користь нашої гіпотези щодо однакового «стабілізуючого» фактору як в дибориді титану, так і в композиті TiC–TiB₂.

3.3. Вплив дифузії на електронні спектри композита TiC–TiB₂

Так, як в композиті TiC–TiB₂, вочевидь буде відбуватись дифузія неметалевих атомів як на етапі виготовлення методом реакційного гарячого пресування, так і у разі експлуатації за великих температур, то наступною задачею був розрахунок електронних спектрів відповідних атомних конфігурацій: карбіду титану та дибориду титану із домішковими атомами. Першопринципним методом розра-

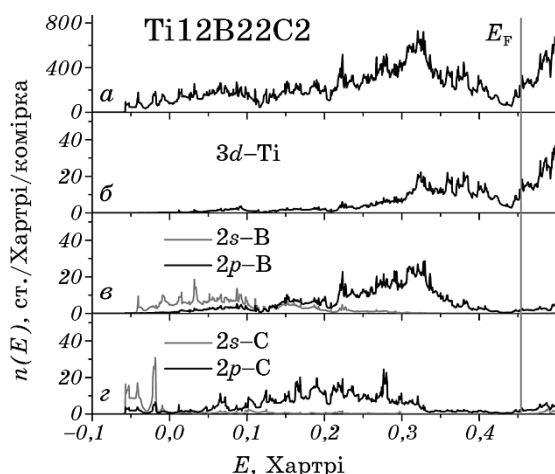


Рис. 6. Густина електронних станів надкомірки Ti12B22C2 (а), локальний спектр 3d-електронних станів атомів Ti (б), локальні спектри 2s- та 2p-електронних станів атомів В (в) та домішкових атомів С (г).

Fig. 6. The electronic states density of the Ti12B22C2 supercell (a), the local spectrum of 3d-electronic states of Ti atoms (b), the local spectra of 2s- and 2p-electron states of B (c) atoms and impurity C atoms (d).

ховані електронні спектри надкомірки Ti₁₂V₂₄, тобто 36 атомів дибориду титану (нижня частина надкомірки на рис. 1) із двома домішковими атомами Карбону, що знаходяться у позиції заміщення атомів Бору. Відповідні електронні спектри представлені на рис. 6.

Видно, що основною особливістю електронних спектрів надкомірки Ti₁₂V₂₂C₂ все ще є локальний мінімум в околі рівня Фермі, що формується переважно 3*d*-електронними станами Ti (рис. 6, б). Але рівень Фермі дещо зміщений в бік більших енергій, що вочевидь пов'язано з тим, що заміна двох атомів Бору ($z = 5$) на два атоми Карбону ($z = 6$) збільшує загальну кількість електронів в надкомірці. Якісно локальні електронні спектри атомів Бору та домішкових атомів Карбону в надкомірці Ti₁₂V₂₂C₂ не відрізняються, що пояснюється однаковим локальним атомним оточенням. Електронні спектри домішкових атомів Карбону зсунуті в бік менших енергій (більшої енергії зв'язку), що зумовлено більшим зарядом ядра атому Карбону в порівнянні з Бором.

Як показують наші попередні дослідження [13], аналогічна картина спостерігається і у випадку домішок Бору в карбіді титану (рис. 7). На рисунку 7 представлені електронні спектри надкомірки карбіду титану Ti₁₂C₁₀V₂, в якій два атоми Карбону замінені на два атоми Бору. В цілому електронні спектри подібні до таких для карбіду титану (рис. 3), але рівень Фермі зміщений в бік менших енергій (з локального мінімуму), що пов'язано із зменшенням загальної кількості електронів у разі заміни двох атомів Карбону двома атомами Бору. Однакове локальне атомне оточення як для атомів

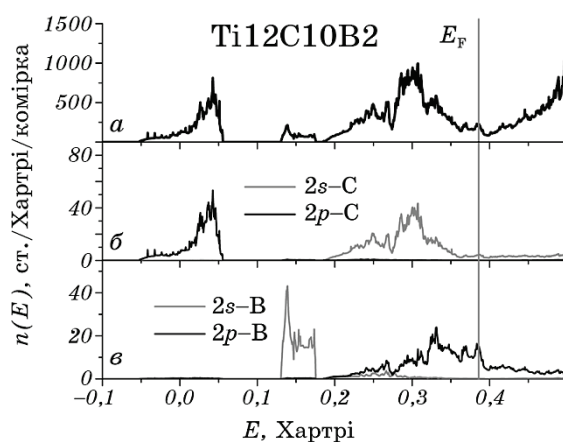


Рис. 7. Густина електронних станів надкомірки Ti₁₂C₁₀V₂ (а), локальні спектри 2*s*- та 2*p*-електронних станів атомів С (б) та домішкових атомів В (в).

Fig. 7. The electronic states density of the Ti₁₂C₁₀V₂ supercell (а), the local spectra of 2*s*- and 2*p*-electronic states of C atoms (б) and impurity V atoms (в).

Карбону, так і для атомів Бору в позиції заміщення призводить до того, що $2s$ - та $2p$ -електронні смуги атомів Карбону та домішкових атомів Бору якісно подібні (рис. 7, б, в). Але електронні спектри домішкових атомів Бору зміщені в бік більших енергій (менших енергій зв'язку), що вочевидь пояснюється меншим зарядом ядра заміщуючих атомів Бору.

Нами проведено також розрахунки електронних спектрів надкомірки TiC-TiB_2 (рис. 1), в якій імітувались результати дифузії неметалевих атомів шляхом взаємозаміни атомів Бору та Карбону у відповідних шарах. Електронні спектри домішкових атомів в цьому випадку практично не відрізнялись від обговорених вище, лише були дещо «змазані» за рахунок незначних зміщень положень атомів у разі числового відпаду надкомірки. Загалом можна зробити висновок, що так як електронні стани розглянутих атомних систем в околі рівня Фермі формуються переважно $3d$ -станами атомів Титану, то незначна дифузія атомів Карбону та Бору в композиті TiC-TiB_2 не призводить до кардинальних змін електронної структури в цій області, яка і визначає переважно «електронні» властивості матеріалу.

4. ВИСНОВКИ

Проведене першопринципне моделювання електронних спектрів систем, притаманних композиту TiC-TiB_2 , дозволило виявити високу подібність особливостей електронної структури в околі рівня Фермі як для складових матеріалів композита у разі формування когерентної границі, так і у разі взаємопроникнення неметалевих атомів внаслідок дифузії. Виявлену подібність електронних спектрів у цій області пояснюють тим, що в околі рівня Фермі електронні спектри розглянутих структур формуються переважно $3d$ -станами атомів Титану, які і утворюють структурно індукований локальний мінімум. Отриманий результат дозволяє висунути гіпотезу про те, що високий рівень технологічно важливих характеристик композита TiC-TiB_2 зумовлений не тільки можливістю формування когерентної границі вздовж відповідної площини із щільно упакованих атомів Титану, а також дуже високим ступенем подібності особливостей електронної структури, що полягає в наявності локального мінімуму густини електронних станів в околі рівня Фермі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Mitra Akhtari Zavareh, Dr. Ahmed Aly Diaa Mohammed Sarhan, Malihah Amiri Roudan, and Parisa Akhtari Zavareh, *International Journal of Innovative Research in Science and Engineering (IJIRSE)*, **294**: 2347 (2014).

2. D. Vallauri, I. C. Adrian, and A. Chrysanthou, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, No. 8: 1697 (2008).
3. C. Cui, B. Hu, L. Zhao, and S. Liu, *Mater. Des.*, **32**, No. 3: 1684 (2011).
4. O. Popov, S. Chornobuk, and V. Vishnyakov, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **64**: 106 (2017).
5. Xinmin Min and Tao Wang, *Materials Science Forum*, **689**: 64 (2011).
6. X. Gonzea, B. Amadond, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger, *Comput. Phys. Com.*, **180**, No. 12: 2582 (2009).
7. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
8. *Abinit [Online] Application*, <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004-2015] (2014).
9. B. L. Zou, P. Shen, Z. M. Gaoand, and Q. C. Jiang, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**: 2275 (2008).
10. Z. M. Zhao, L. Zhang, Y. G. Song, W. G. Wang, and H. B. Liu, *Scr. Mat.*, **61**: 281 (2009).
11. І. В. Плющай, Т. Л. Цареградська, О. М. Плющай, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 8: 1113 (2018).
12. Ronald G. Munro, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **105**, No. 5: 709 (2000).
13. I. V. Plyuschay, T. V. Gorkavenko, and O. I. Plyuschay, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 542 (2020).

REFERENCES

1. Mitra Akhtari Zavareh, Dr. Ahmed Aly Daa Mohammed Sarhan, Malihah Amiri Roudan, and Parisa Akhtari Zavareh, *International Journal of Innovative Research in Science and Engineering (IJIRSE)*, **294**: 2347 (2014).
2. D. Vallauri, I. C. Adrian, and A. Chrysanthou, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, No. 8: 1697 (2008).
3. C. Cui, B. Hu, L. Zhao, and S. Liu, *Mater. Des.*, **32**, No. 3: 1684 (2011).
4. O. Popov, S. Chornobuk, and V. Vishnyakov, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **64**: 106 (2017).
5. Xinmin Min and Tao Wang, *Materials Science Forum*, **689**: 64 (2011).
6. X. Gonzea, B. Amadond, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah, and J. W. Zwanziger, *Comput. Phys. Com.*, **180**, No. 12: 2582 (2009).
7. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996).
8. *Abinit [Online] Application*, <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004-2015] (2014).
9. B. L. Zou, P. Shen, Z. M. Gaoand, and Q. C. Jiang, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**:

- 2275 (2008).
10. Z. M. Zhao, L. Zhang, Y. G. Song, W. G. Wang, and H. B. Liu, *Scr. Mat.*, **61**: 281 (2009).
 11. I. V. Plyushchay, T. L. Tsaregradska, and O. I. Plyushchay, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1113 (2018) (in Ukrainian).
 12. Ronald G. Munro, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **105**, No. 5: 709 (2000).
 13. I. V. Plyuschay, T. V. Gorkavenko, and O. I. Plyuschay, *Ukr. J. Phys.*, **65**, No. 6: 542 (2020).