

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

Національна Академія Наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Якимчук Микола Миколайович

УДК [538.915+537.312.9]:
546.26-[022.532::023.846]

ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ВУГЛЕЦЮ НА ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ГІДРОГЕНІЗОВАНОГО ТИТАНУ

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступення доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

 М. М. Якимчук

Науковий керівник: к.ф.-м.н., с.д. Михайлова Галина Юріївна

Київ-2023

АНОТАЦІЯ

Якимчук М.М. Вплив наноструктурованого вуглецю на електронні властивості композитів на основі гідрогенізованого титану. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 105 – прикладна фізика та наноматеріали, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена встановленню впливу вуглецевих наноструктур (ВНС) на електронні властивості композитів на основі гідрогенізованого титану, зокрема, встановлення зв'язку між електрофізичними та емісійними властивостями композитів гідрогенізований титан–ТРГ з метою створення «холодних» катодів фототермоемісійних перетворювачів енергії.

Сьогодні рівень життя будь-якої країни залежить від багатьох факторів, серед яких особливе місце займає енергетика, яка є визначальною як для економіки, так і для екології. Найгостріші екологічні проблеми (зміна клімату, теплове, хімічне та радіаційне забруднення середовища тощо) прямо або опосередковано пов'язані з виробництвом або з використанням енергії.

Сучасна енергетика світу все ще базується переважно на невідновлюваних джерелах енергії, але вже відносно давно спостерігається тенденція до переходу до альтернативних джерел. Сьогодні значна частка електроенергії виробляється за рахунок прямого перетворення променистої енергії на електричну за допомогою фотоелектричних перетворювачів (сонячних елементів). Проте, використання фотовольтаїки вимагає великих площ під сонячні ферми через низьку питому потужність сонячних панелей. Також проблемою є узгодження добових та сезонних коливань попиту та пропозиції щодо такої енергії. До того ж, виробництво й утилізація сонячних панелей супроводжується значним забрудненням довкілля та несе небезпеку здоров'ю людини.

Більш потужними є прямі термоемісійні перетворювачі (ТЕП) теплової енергії на електричну, які до того ж можуть виготовлятися з нетоксичних матеріалів. Але більшість існуючих ТЕПів на основі тугоплавких металів працюють за високих

температур, що унеможлиблює їх широке використання. Тому пошук, синтез та дослідження матеріалів, які забезпечать зменшення робочих температур прямих термоемісійних перетворювачів енергії, є важливою та актуальною задачею сучасних прикладної фізики та наноматеріалів.

В даній роботі показано, що механічні суміші порошку гідрогенізованого титану та багатостінних вуглецевих нанотрубок (ВНТ) 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 аналіз механічних та електричних властивостей дає однаковий діапазон концентрацій ВНТ (1,5 – 33 % мас.), в якому мають місце якісні та кількісні зміни (спостерігається зростання в рази питомої електропровідності) і, відповідно, утворення композиту. Система гідрогенізований Ti + 15 мас. % ВНТ має найбільше максимальне значення електропровідності серед усіх систем з різним вмістом ВНТ.

Показано, що додаткове оброблення пресуванням композитних зразків системи гідрогенізований Ti–ВНТ з перехідними (в околі перколяційного переходу) властивостями, які мають місце за відносно малої концентрації (до 3 % мас.) ВНТ, приводить до зростання максимального значення електропровідності у 1,5 рази, що обумовлено зміною під дією тиску форми та провідності окремих порошків композиту через налипання ВНТ на частинки металу, що при наступному подрібненні та навантаженні матеріалу приводить до зменшення кількості прямих контактів між частинками металу та до зростання кількості і щільності контактів між металом і багат шаровими ВНТ, що через перетікання вільних носіїв заряду обумовлює їх підвищену концентрацію у ВНТ.

Встановлено, що попередня механічна обробка суміші гідрогенізований Ti+ТРГ суттєво змінює структурний стан саме вуглецевої складової композиту, яка стає більш однорідною та менш пухкою порівняно з чистим ТРГ. Композит при цьому утворюється в усьому досліджуваному діапазоні концентрацій ТРГ. Показано, що за максимального використаного на експерименті стискання композиту його вуглецева складова ущільнюється лише у 2 рази порівняно з

вихідним (до механічної обробки) станом ТРГ, у той час як чистий ТРГ може ущільнюватися більше ніж у 10 разів.

Встановлено, що після процесу дегідрування титану, який обов'язково протікає при створенні з композиту катодів для фототермоємисійних перетворювачів (ФТЕП) під дією концентрованого сонячного випромінення, найбільше значення питомої електропровідності, а відтак, і максимальний ефект від утворення композиту спостерігаються за концентрації 0,53 мас.% ТРГ (33 об. %). Максимальні значення провідності дегідрованих композитів з ТРГ в 1,2 та 26,47 рази більші, ніж електропровідність чистого дегідрованого титану та чистого ТРГ відповідно, і в 4,4 рази більші, ніж найвищі значення електропровідності композиту з гідрогенізованим титаном.

Показано, що композит з 0,53 мас. % ТРГ можна описати моделлю гетерогенної матричної системи, в якій роль матриці відіграє Ті, а частинки ТРГ виконують роль включень. При цьому встановлено, що для адекватного опису експериментальних даних слід вийти за рамки обмежень використовуваної теорії узагальненої провідності таких систем і припустити збільшення питомої електропровідності вуглецевої складової композиту у 19–30 разів порівняно з чистим ТРГ, що може реалізуватися завдяки переносу заряду між компонентами та особливостям електронної структури графеноподібних матеріалів та гідрогенізованого титану.

Встановлено, що короткотермінове нагрівання в діапазоні 280–835 К призводить до суттєвих і необоротних змін структури та електронних властивостей кожної окремої складової композиту гідрогенізований Ті+ТРГ. Проте у складі композиту його компоненти під час такого нагрівання не демонструють значних необоротних змін, оскільки структура та електрофізичні властивості композиту є результатом одночасної дії багатьох стимульованих підвищеною температурою процесів, а саме, десорбції домішок з ТРГ, дегідрування Ті та дифузії гідрогену з відновленням ним оксиду Ті на поверхні металевих частинок та швидкого окислення Ті під час дослідів на повітрі, переносу зарядів між складовими

композиту тощо. Результатом їх спільної дії є стабілізація електрофізичних властивостей композитного матеріалу під дією температури.

Шляхом порівняння модельних уявлень про гетерогену систему з результатами резистометричних досліджень та на основі аналізу енергій активації різних носіїв заряду, знайдених з напівпровідникових ділянок температурних залежностей питомої електропровідності композиту гідрогенізований $\text{Ti} + 0,53$ мас. % ТРГ, одержано експериментальне підтвердження того, що причиною утворення композиту є вагома роль інтерфейсів між його складовими частинами та перерозподіл між компонентами вільних носіїв заряду.

Встановлено, що попередній відпал композитного матеріалу гідрогенізований $\text{Ti} + 0,53$ мас. % ТРГ впродовж 1,5 год у вакуумній печі за температури біля 700 К приводить до видалення домішок з ТРГ та виділення гідрогену з частинок Ti , через що в останніх зменшується товщина оксидного шару. Все це приводить до втрати композитом термічної стабільності його електрофізичних властивостей. Аналогічний відпал за $\cong 900$ К приводить до деградації композитного матеріалу через початок деструкції ТРГ, що відображається у зменшенні питомої електропровідності зразка. Крім того, з підвищенням температури вакуумного відпалу відбувається певна зміна розміру частинок гідрогенізованого титану, але без суттєвої зміни морфології поверхні зразка, як це має місце під час відпалу в концентраторі сонячних променів. Проте, вакуумний відпал дозволяє краще зрозуміти процеси, що відбуваються при утворенні композиту та за різних термічних впливів на нього.

Отримано композитні катоди з гідрогенізованого $\text{Ti} + 0,53$ мас. % ТРГ, на яких за температур (170–350°C), що у 3–5 разів нижчі за робочі температури традиційних ТЕП з тугоплавких металів, спостерігалися на наконцентраторі сонячної енергії напруга та, вперше, постійний струм у замкненому електричному колі без прикладання додаткової зовнішньої різниці потенціалів, що є експериментальним підтвердженням можливості створення «холодних» катодів для фототермoeмісійних перетворювачів енергії. Показана принципова роль цезію у міжелектродному

просторі та на поверхнях електродів в ефекті зниження робочої температури низькотемпературних ФТЕП.

Виявлено зміну морфології поверхні досліджуваних композитних катодів під дією концентрованого сонячного випромінювання та спричинених ним значних температур. Критичними для ініціалізації процесів структурної перебудови поверхні композитних зразків є температури вище 150° С, за яких утворюються нові вуглецеві наноструктури на металевих частинках. Ці наноструктури мають вигляд окремо розташованих бурулькоподібних наростів з діаметрами 20–80 нм, які можуть забезпечити при подальшій експлуатації катоду суттєве збільшення внеску від автоелектронної емісії, в основі якої лежить незалежний від температури квантово-механічний механізм тунелювання. Поява на поверхні частинок гідрогенізованого Ті великої кількості нових вуглецевих наноструктур, які утворюють тонкий шар аморфного вуглецю з sp^3 -гібридизованими зв'язками, та дифузія гідрогену з об'єму частинок металу до їх модифікованої поверхні можуть підвищити емісійну ефективність катоду завдяки збільшенню частини його поверхні, що задіяна в роботі завдяки різним механізмам емісії. Показано, що за відсутності цезію емісія не відбувається, як і за температур, що нижчі за температури розкладання солей цезію, які є джерелом останнього у ФТЕП.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, терморозширений графіт, гідрогенізований титан, нанокомпозит, питома електропровідність, робота виходу, фототермоемісійний перетворювач.

Summary

Yakymchuk M.M. The influence of nanostructured carbon on the electronic properties of composites based on hydrogenated titanium. – Qualifying scientific work as manuscript. Dissertation for the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 105 – Applied physics and nanomaterials, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to establishing the influence of carbon nanostructures (CNS) on the electronic properties of hydrogenated titanium composites, in particular, establishing the relationship between the electrophysical and emissive properties of titanium hydride-TEG composites in order to create "cold" cathodes of photothermo-emissive energy converters.

Today, the standard of living of any country depends on many factors, among which energy occupies a special place: it is decisive for the economy and the environment. The most acute environmental problems (climate change, thermal, chemical and radiation pollution of the environment, etc) are directly or indirectly related to the production or use of energy.

Modern world energy is still based mainly on non-renewable energy sources, but a tendency has been observed for a relatively long time to switch to alternative ones: today, a significant share of electricity is produced due to the direct conversion of radiant energy into electrical one, with the help of photoelectric converters (solar cells). However, the use of photovoltaics requires large areas for solar farms due to the low specific power of solar panels. Matching daily and seasonal fluctuations in demand and supply for such energy is also a problem. In addition, the production and disposal of solar panels is accompanied by significant environmental pollution and poses a danger to human health.

More powerful are direct thermal emission converters (TEC) of thermal energy to electrical energy, which can also be made of non-toxic materials. But most of the existing TECs based on refractory metals work at high temperatures, which makes their widespread use impossible. Therefore, the search, synthesis and research of materials that

will reduce the operating temperatures of direct thermal emission energy converters is an important and urgent task of modern applied physics and nanomaterials.

This work shows, that mechanical mixtures of hydrogenated titanium powder and multiwalled carbon nanotubes (CNTs) can form composites with mechanical and electrical properties that are significantly different from the properties of both the original components and the averaged values for a conventional mixture. At the same time, the analysis of mechanical and electrical properties gives the same range of concentrations of CNTs (1.5–33 wt. %), in which qualitative and quantitative changes take place (an increase in specific electrical conductivity is observed) and, accordingly, the formation of a composite. The system is hydrogenated Ti + 15 wt. % CNT has the largest maximum value of electrical conductivity among all systems with different CNT content.

It was show that additional processing by pressing of composite samples of the hydrogenated Ti–CNT system with transitional (in the vicinity of the percolation transition) properties, which occur at a relatively low concentration (up to 3 wt. %) of CNT, leads to an increase in the maximum value of electrical conductivity by 1.5 times , which is caused by a change under the pressure of the shape and conductivity of individual powders of the composite due to the adhesion of CNTs to metal particles, which during subsequent grinding and loading of the material leads to a decrease in the number of direct contacts between metal particles and to an increase in number and compactness of contacts between metal and multilayer CNTs having an increased concentration of free charge carriers due to their transfer through these contacts.

It was established that the preliminary mechanical treatment of the hydrogenated Ti+TEG mixture significantly changes the structural state of the carbon component of the composite, which becomes more homogeneous and less crumbly compared to pure TEG. At the same time, the composite is formed in the entire studied range of TEG concentrations. It is shown that at the maximum compression of the composite used in the experiment, its carbon component is compacted only 2 times compared to the initial (before mechanical processing) state of the TEG, while pure TEG can be compacted more than 10 times.

The possibilities of using such systems as cathodes of low-temperature photothermalemission converters (PhTECs) of energy have been determined. It was established that after the dehydrogenation process (which necessarily occurs when creating cathodes for PhTECs from composites), the highest value of specific electrical conductivity, and therefore the maximum effect from the formation of the composite, is observed at a concentration of 0.53 wt.% TEG (33 vol.%). The maximum values of conductivity of dehydrogenated composites are 1.2 and 26.47 times greater than the electrical conductivity of pure dehydrogenated titanium and pure TEG, respectively, and 4.4 times greater than the highest values of electrical conductivity of the composite with titanium hydride.

It is shown that the composite with 0.53 wt. % TEG can be described by the model of a heterogeneous matrix system, in which Ti plays the role of the matrix, and TEG particles play the role of inclusions. At the same time, it was found that for an adequate description of the experimental data, one should go beyond the limitations of the used theory of generalized conductivity of such systems and assume an increase in the specific electrical conductivity of the carbon component of the composite by 19–30 times compared to pure TEG, which can be realized due to charge transfer between components and features of the electronic structures of graphene-like materials and hydrogenated titanium.

It was established that short-term heating in the range of 280–835 K leads to significant and irreversible changes in the structure and electronic properties of each individual component of the hydrogenated Ti+TEG composite. However, in the composition of the composite, its components during such heating do not show significant irreversible changes, since the structure and electrophysical properties of the composite are the result of the simultaneous action of many processes stimulated by elevated temperature, namely, desorption of impurities from TEG, dehydrogenation of Ti and diffusion of hydrogen with reduction of Ti oxide on the surface of metal particles and rapid Ti oxidation during experiments in air, charge transfer between composite components, etc. The result of their joint action is the stabilization of the electrophysical properties of the composite material under the influence of temperature.

By comparing the model representations of the heterogeneous system with the results of resistometric studies and based on the analysis of the activation energies of different charge carriers found from the semiconductor regions of the temperature dependences of the specific electrical conductivity of the hydrogenated Ti + 0.53 wt.% TEG composite, experimental confirmation was obtained that the cause of the formation composite has a significant role of interfaces between its component parts and redistribution between components of free charge carriers.

It was established that the preliminary annealing of the composite material hydrogenated Ti + 0.53 wt.% TEG for 1.5 h in a vacuum furnace at a temperature of about 700 K leads to the removal of impurities from TEG and the release of hydrogen from Ti particles, due to which the thickness of the oxide layer in the latter decreases layer. All this leads to the loss of the composite thermal stability of its electrophysical properties. A similar annealing at $\cong 900$ K leads to the degradation of the composite material due to the beginning of the destruction of TEG, which is reflected in a decrease in the specific electrical conductivity of the sample. In addition, as the temperature of vacuum annealing increases, the particles of hydrogenated titanium are changed in size in a certain way, but without a significant change in the morphology of the surface of the sample, as it occurs during annealing in a solar concentrator. However, vacuum annealing allows a better understanding of the processes that occur during the formation of the composite and under various thermal effects on it.

Composite cathodes from hydrogenated Ti + 0.53 wt.% TEG were obtained, on which at temperatures (170–350°C) that are 3–5 times lower than the operating temperatures of traditional TECs made of refractory metals, the voltage and , for the first time, a direct current in a closed electric circuit without applying an additional external potential difference, which is an experimental confirmation of the possibility of creating ‘cold’ cathodes for energy photothermoemission converters. The fundamental role of cesium in the interelectrode space and on the surfaces of the electrodes in the effect of lowering the operating temperature is shown for low-temperature PhTEC.

A change in the surface morphology of the studied composite cathodes under the influence of concentrated solar radiation and the significant temperatures caused by it was

revealed. Temperatures above 150°C, at which new carbon nanostructures are formed on metal particles, are critical for the initialization of the processes of structural reconstruction of the surface of composite samples. These nanostructures have the form of separately located icicle-like growths with diameters of 20–80 nm, which can ensure, during further operation of the cathode, a significant increase in the contribution from self-electron emission, which is based on the quantum-mechanical mechanism of tunneling. The appearance of a large number of new carbon nanostructures on the surface of hydrogenated Ti particles, which form a thin layer of amorphous carbon with sp^3 -hybridized bonds, and the diffusion of hydrogen from the bulk of the metal particles to their modified surface can increase the emission efficiency of the cathode due to the increase in part of its surface involved in the work because of various emission mechanisms. It is shown that in the absence of cesium, emission does not occur, as well as at temperatures lower than the decomposition temperatures of cesium salts, which are the source of the latter in PhTEC.

Key words: carbon nanotubes, thermally expanded graphite, hydrogenated titanium, nanocomposite, specific electrical conductivity, work output, photothermoemission converter.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЯКИМЧУКА МИКОЛИ

1. I. Ye. Galstian, E. G. Len, E. A. Tsapko, H. Yu. Mykhaylova, V. Yu. Koda, M. O. Rud, M. Ya. Shevchenko, V. I. Patoka, **M. M. Yakymchuk**, G. O. Frolov, Low-temperature thermionic converters based on metal–nanostructured carbon composites, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 451–470 (2020). <https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0451>
2. H. Yu. Mykhaylova, E. G. Len, I. Ye. Galstyan, E. A. Tsapko, O. Yu. Gerasymov, V. I. Patoka, I. M. Sidorchenko, **M. M. Yakymchuk**, Electrical and mechanical properties of composites Ti–carbon nanotubes, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4, 575–593 (2020). <https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0575>
3. Halyna Mykhailova, **Mykola Yakymchuk**, Iryna Galstian, Evgen Len, Oleksandr Gerasimov, Modification of the properties of nanocomposites based on carbon nanostructures, *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*, **7**, No. 2: 46–48 (2021).
4. **Mykola M. Yakymchuk**, Halina Yu. Mykhailova, Iryna Ye. Galstian, Evgen G. Len, Mykola Ya. Shevchenko, Kirill O. Myronov, Bogdan V. Kovalchuk, Features of electromechanical properties of carbon nanostructures, *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*, **7**, No. 1: 19–20 (2021).
5. H. Yu. Mykhailova, E. G. Len, **M. M. Yakymchuk**, V. A. Dekhtyarenko, I. Ye. Galstian, M. Ya. Shevchenko, O. Yu. Gerasymov, E. A. Tsapko, V. I. Patoka, and M. O. Rud, Electrophysical Properties of Composites Based on Hydrogenated Titanium with Different Contents of Thermally Expanded Graphite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 11: 1523–1533 (2022). <https://doi.org/10.15407/mfint.44.11.1523>
6. I. Galstian, H. Yu. Mykhailova, E. G. Len, **M. M. Yakymchuk**, V. A. Dekhtyarenko, J. Werner, T. D. Shatnii, The Effect of Hydrogen Content on Electrophysical Properties of Hydrogenated Titanium–Thermally Expanded Graphite Composites, 06 July 2023, *Preprint Research Square*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3138375/v2>
7. **M. M. Yakymchuk**, H. Yu. Mykhailova, I. Ye. Galstian, O. Yu. Gerasymov, T. D. Shatnii, M. O. Rud, and E. G. Len, Structure and Electronic Properties of Composite Hydrogenated Titanium–Thermally Expanded Graphite Before and After Vacuum

Furnace Annealing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 9: 1041–1066 (2023).
<https://doi.org/10.15407/mfint.45.09.1041>

8. H. Yu. Mykhailova, **M. M. Yakymchuk**, E. G. Len, I. Ye. Galstian, M. Ya. Shevchenko, and E. A. Tsapko, Electrical Conductivity Features of Metal–Carbon Nanocomposites, *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications, Springer Proceedings in Physics*, **297**: 281–286 (2023). https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_18

Основні результати дисертаційної роботи було представлено на наступних конференціях

1. I. М. Сидорченко, В. В. Анікеєв, М. Я. Шевченко, **М. М. Якимчук**, Ефективні наноструктурні катоди для низькотемпературних термоємисійних перетворювачів енергії, *Конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики»*, ФМІЕ-2019.
2. Є. Г. Лень, Г. Ю. Михайлова, І. Є. Галстян, М. О. Рудь, **М. М. Якимчук**, Функціоналізація нанокомпозитів для альтернативної енергетики, *III Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики»*, с. 16 (2021).
3. Г. Ю. Михайлова, Є. Г. Лень, І. Є. Галстян, **М. М. Якимчук**, М. М. Шевченко, О. Ю. Герасимов, М. О. Рудь, Електропровідність нанокомпозитів на основі вуглецевих нанотрубок, *III Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики»*, с. 44 (2021).
4. H. Yu. Mykhailova, **M. M. Yakymchuk**, I. Ye. Galstian, E. G. Len, The possibility of using carbon nanomaterials in alternative energy, *International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2021)*, с. 181.
5. Г. Ю. Михайлова, **М. М. Якимчук**, І. Є. Галстян, Є. Г. Лень, М. Я. Шевченко, В. І. Патока, О. Ю. Герасимов, М. О. Рудь, Ю. Ф. Бозбей, Особливості властивостей метал-вуглецевих наноструктур, *III Всеукраїнська конференція «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології, СММТ-2021»*, с. 5.
6. H. Yu. Mykhailova, **M. M. Yakymchuk**, Electrical conductivity features of metal-carbon nanocomposites, *International conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2022)*, с. 230.
7. I. Ye. Galstian, H. Yu. Mykhailova, **M. M. Yakymchuk**, О. А. Tereshchenko, М. О. Rud, Ye. А. Tsapko, О. Yu. Gerasimov, E. G. Len, Electrophysical properties of titanium–thermo-expanded graphite composites which can used in low-temperature

thermionic converters, *DPG Meeting of the Condensed Matter Section (SKM)* (Germany, Regensburg, 4–9 September 2022).

8. V. S. Lebed, E. G. Len, O. M. Lisova, I. Ye. Galstian, S. M. Makhno, M. A. Skoryk, **M. M. Yakymchuk**, Graphene based electron emitters with low work function due to rubidium intercalation, *11th International Conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO-2023* (Ukraine, Bukovel, 16-19 August 2023), с. 482.
9. Г. Ю. Михайлова, Є. Г. Лен, І. Є. Галстян, **М. М. Якимчук**, М. О. Рудь, М. Я. Шевченко, В. А. Дехтяренко, Вуглецеві наноматеріали для термoeмісійних перетворювачів енергії. Матеріали 8 Міжнародної науково-практичної конференції «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування» (Україна, Львів, 9-12 жовтня 2023), Т. 2, с. 549.
10. I. Galstyan, M. Hantus, A. Koitzsch, **M. Yakymchuk**, M. Rud, Ye. Tsapko, E. Len, Formation of metal-carbon heterostructures using concentrated solar radiation, *IV Міжнародна конференція «Функціональні матеріали для інноваційної енергетики»*, с. 43 (2023).

ЗМІСТ

Вступ	17
РОЗДІЛ 1. РОЛЬ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТАЛ–ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ (ВНС) У СУЧАСНІЙ СОНЯЧНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	25
1.1. Особливості ВНС та їх застосування в енергетичній галузі	25
1.2. Загальні закономірності будови композитних матеріалів, що містять вуглецеві наноструктури.	27
1.3. Композитні матеріали, що містять ВНС, для прямих перетворювачів теплової та променистої енергії на електричну	30
1.4. Проблеми застосування ВНС в альтернативній енергетиці та шляхи їх подолання	31
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ	25
2.1. Отримання нанокомпозитів метал–ВНС	35
2.2. Методи дослідження електронних властивостей композитів: резистометричний метод, методика дослідження температурних залежностей електропровідності, методики визначення роботи виходу (РФЕС) та досліджень емісійних властивостей композитних катодів на концентраторі сонячної енергії.	35
2.3. Методи дослідження структури, хімічного складу та інших неелектронних властивостей (електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, ДТА)	37
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИХІДНИХ КОМПОЗИТІВ МЕТАЛ-НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ВУГЛЕЦЬ	40
3.1. Електрофізичні властивості вихідних компонент композитів (гідрогенізований Ti, ВНТ, ТРГ)	40
3.2. Електрофізичні властивості композиту гідрогенізований титан–ВНТ	42
3.3. Електрофізичні властивості композиту гідрогенізований титан–ТРГ та вплив на них водню	50
3.4. Висновки до розділу 3	61
Розділ 4. СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГІДРОГЕНІЗОВАНИЙ ТИТАН–ВНС ПІД ВПЛИВОМ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ (ТИСК, ТЕМПЕРАТУРА)	64
4.1. Вплив оброблення пресуванням на властивості композитів гідрогенізований Ti–ВНТ	64
4.2. Резистометричні дослідження електропровідності композитів гідрогенізований титан-ТРГ до та після відпалу у вакуумній печі	66

4.3 Температурні залежності електропровідності вихідного композиту гідрогенізований титан-ТРГ	75
4.4 Температурні залежності електропровідності композиту гідрогенізований титан-ТРГ після відпалу у вакуумній печі	82
Висновки до розділу 4	86
РОЗДІЛ 5 РОБОТА ВИХОДУ КОМПОЗИТУ ГІДРОГЕНІЗОВАНИЙ ТИТАН-ТРГ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В ЯКОСТІ «ХОЛОДНОГО» КАТОДУ ФОТОТЕРМОЕМІСІЙНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА (ФТЕП).....	89
5.1 Зміна роботи виходу при утворенні композиту.....	89
5.2 Механізми, що забезпечують зменшення робочої температури ФТЕП.....	91
5.3 Результати досліджень емісійних властивостей низькотемпературних композитних катодів на концентраторі сонячної енергії.....	100
5.4 Вплив цезію на емісійні властивості «холодних» катодів.....	105
Висновки до розділу 5	107
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	110
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	113
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	113

Вступ

Сучасні технології потребують матеріалів з новими властивостями, що може бути забезпечено або шляхом задіяння нових колективних квазічастинкових ефектів (наприклад, обумовлених сильними електрон-електронними кореляціями), або шляхом створення композитів, які можуть поєднувати переваги вихідних компонент та/або мати нові унікальні властивості, що не притаманні вихідним матеріалам. Тонкі квазічастинкові ефекти, як правило, порушуються при зростанні температури, тому саме другий варіант є більш придатним у випадку матеріалів, які застосовуються в термоemisійних перетворювачах (ТЕП) енергії, що працюють за температур, значно вищих за кімнатні. За рахунок створення композитних матеріалів на основі металів з додаванням вуглецевих наноструктур (вуглецеві нанотрубки та графеноподібні структури) з'являється можливість задіяти температурно-незалежні механізми емісії електронів, зокрема, автоелектронну емісію, що дозволяє очікувати зниження робочих температур ТЕП від близько 2000°C до кількох сотень градусів. Зниження температури емісії електронів є важливою та актуальною фундаментальною та прикладною задачею, розв'язання якої дозволить створювати низькотемпературні термоemisійні прилади, зокрема, ТЕПи, які зможуть використовувати концентроване сонячне випромінювання, що важливо з огляду на потребу людства в екологічно чистих технологіях та відновлювальних джерелах енергії.

Проблема екологічно безпечних, економічно привабливих, відновлюваних та за можливості мобільних джерел енергії сьогодні стоїть дуже гостро. Одним із способів зменшення втрат та забруднень при виробленні електроенергії є використання прямих перетворювачів енергії, зокрема, сонячної. Серед таких перетворювачів досі найбільш потужними є термоemisійні перетворювачі (ТЕП), які використовують ефект термо- та фотостимульованої емісії електронів назовні матеріалу катоду (у вакуумну щілину між катодом і анодом). Менш потужні, але більш розповсюджені на даний час, термофотовольтаїчні прилади базуються на

аналогічному, але внутрішньому (за відсутності вакуумного проміжку між електродами з різних матеріалів), ефекті.

Використання для створення вищезгаданих перетворювачів енергії наноструктурних композитних матеріалів має додаткові переваги за рахунок можливості регулювання їх анізотропії, створення градієнтних розподілів властивостей, що обумовлені певним орієнтуванням та концентрацією нановключень у матриці. Такі матеріали найпростіше одержувати за допомогою порошкових технологій. У якості нанорозмірних наповнювачів композитних матеріалів використовують нановолокна та нанострижні, вуглецеві нанотрубки (ВНТ), у тому числі функціоналізовані металами, оксидуванням та гідроксидуванням, наночастинки нерегулярної або сферичної форми, включаючи фулерени, кластери відмінного від матриці хімічного складу, у т.ч. частинки металів та сплавів.

Можна виділити наступні основні фактори, що впливають на властивості металоматричних композитів, які модифіковані, наприклад, ВНТ [1]: відмінності у властивостях вихідних ВНТ (одно- чи багатостінні, довжина, діаметр, хіральність, дефектність), ступінь розчеплення агломератів і рівномірність розподілу ВНТ у матричному 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 приводять до утворення карбідів тощо.

Металоматричні композити вже знайшли широке застосування в сучасній техніці. Серед них виділяються композити на основі титану, які мають перспективу замінити традиційні матеріали в автомобільній, аерокосмічній та інших галузях. Цьому сприяють їх чудові механічні, особливо у перерахунку на одиницю ваги, електрофізичні, термічні властивості [2]. Моделювання методом молекулярної динаміки та експериментальні дослідження показали [3], що композити Ti–ВНТ можуть витримувати низькі температури, зберігаючи міцність при запобіганні крихкості.

В роботі [4] показано, що фотоелектричні показники вуглецевих нанотрубок з

наночастинками нітриду титану можуть використовуватися в якості світлочутливих електродів в сонячних батареях. Застосування у сонячних колекторах титанових трубопроводів, покритих шаром діоксиду титану та ВНТ, сприяє максимальному поглинанню світла [5].

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 фототермоemisійних перетворювачів (ФТЕП) енергії, для яких важливими є як високі показники електропровідності, так і склад 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 термоemisії, а завдяки тунелюванню крізь зменшені електричним полем потенціальні бар'єри (ефект Шотткі) на вістрях ВНТ. Практична реалізація ефекту «холодної» emisії вимагає більш ретельного дослідження перспективних для цих цілей композитів метал–нановуглець, зокрема, їх механічних та електричних властивостей.

Як вже зазначалося, основним недоліком традиційних ТЕП є висока температура emisії електронів, що тягне за собою багато технічних проблем, які лише з розвитком наноматеріалів та нанотехнологій набули перспективи розв'язання. Використання композитних метал–нановуглецевих матеріалів для виготовлення катодів фототермоemisійних перетворювачів енергії дозволило суттєво знизити температуру початку emisії електронів. Так, на композитах $\text{LaNi}_5 + \text{ВНТ}$ [6] спостерігалася лазерно-стимульована emisія за енергій лазерного імпульсу, значно менших, ніж для інших типів матеріалів. Також було показано, що металеві порошки з вуглецевими наноструктурами (ВНС) за малих концентрацій ВНТ утворюють композити, які мають механічні та електричні властивості, відмінні від аналогічних властивостей вихідних матеріалів та їх уявних сумішей [7], та потребують з'ясування природи утворення таких матеріалів.

Однак лише властивостями композитів у вихідному стані пояснювати зменшення температури початку емісії було б невірно, оскільки, як показали електронно-мікроскопічні дослідження [6, 8], під дією концентрованого лазерного і сонячного випромінення поверхня катодів суттєво змінюється — відбувається переважно перебудова вуглецевої складової композиту. Так, на поверхні металевих частинок композиту Ti–TRG у концентраторі сонячного світла утворювався тонкий прозорий шар вуглецю з численними пухирчастими наростами. Тобто, окрім зміни концентрації вільних електронів у компонентах композиту, внесок у зменшення температури емісії можуть вносити і «гарячі» електрони у металевих частинках (збуджені світловим і тепловим потоками), і близька до нуля спорідненість до електрону плівки переважно sp^3 -гібридизованого тонкого шару вуглецю, і значне аспектне відношення дрібних елементів рельєфу поверхні. Все це важливо для створення емітерів електронів із структурою і властивостями, які змінять внески від різних механізмів емісії, наприклад, збільшать внесок від автоелектронної емісії. Також слід враховувати, що при зростанні температури в гідрогенізованому титані активуються процеси дифузії гідрогену та починається відновлення ним оксидної плівки на поверхні металевих частинок, а з іншого боку, зростає швидкість окислення самого титану за наявності кисню у залишковій атмосфері. Емісія електронів може залежати також від кількості і щільності контактів між складовими композиту одного та різних сортів, які визначаються концентрацією ВНС та ступенями однорідності і компактації порошкових зразків. Може виявитися суттєвим і вплив специфіки транспорту носіїв заряду крізь численні інтерфейси як між окремими складовими композиту, так і крізь тонкий шар вуглецю, що утворюється на поверхні частинок металу під дією світла та/або температури.

Варто зазначити, що дослідження впливу підвищеної температури на порошки гідрогенізованого титану має й окрему металознавчу цінність, оскільки на повітрі порошинки даного металу дуже швидко вкриваються оксидними оболонками, що суттєво змінює електрофізичні властивості матеріалу. Дослідження цих змінених властивостей та процесу їх часткового відновлення завдяки термічній активації дифузії гідрогену в матеріалі є важливою та актуальною металознавчою задачею, як

і дослідження впливу на властивості такого матеріалу додавання різних типів наноструктурованого вуглецю (ВНТ, ТРГ), який також може суттєво змінити механічні та електричні властивості композитних систем.

Досліджувані в даній роботі композити на основі гідрогенізованого титану з додаванням вуглецевих нанотрубок та/або терморозширеного графіту мають унікальні електронні властивості, що поєднують переваги обох компонент, наприклад, велику концентрацію носіїв заряду в металі та їх високу рухливість у вуглецевій складовій. Тому дослідження змін електрофізичних властивостей при утворенні та наступних обробках композитів гідрогенізований титан–вуглецеві наноструктури та зв'язку між ними та температурою початку емісії електронів є **актуальною** задачею сучасної прикладної фізики та нанотехнологій.

Отже, **метою роботи** є дослідження впливу ВНС на електронні властивості композитів на основі гідрогенізованого титану, зокрема, встановлення зв'язку між електрофізичними та емісійними властивостями композитів гідрогенізований титан–ТРГ з метою створення «холодних» катодів фототермоemisійних перетворювачів енергії.

Для цього було поставлено і вирішено наступні **задачі дослідження**:

1. Встановити шляхом дослідження структури та електрофізичних властивостей оптимальні склади порошкових сумішей, за яких утворюються композити на основі гідрогенізованого титану та ВНС при механічному перемішуванні компонент.
2. Дослідити вплив водню в титані на структуру та електрофізичні властивості для композитів оптимального складу.
3. Дослідити вплив зовнішніх факторів (температура, тиск) на структуру та електрофізичні властивості отриманих композитів.
4. Дослідити перерозподіл заряду між компонентами композиту на основі порівняння модельних розрахунків та експериментальних даних.
5. Дослідити зміну роботи виходу композиту оптимального складу та емісійні властивості катодів ФТЕП на його основі.

6. Встановити зв'язок між структурою, електрофізичними та емісійними властивостями композитів гідрогенізований титан–ВНС з метою зниження робочої температури катодів фототермоемісійних перетворювачів енергії.

Об'єктом дослідження є композитні матеріали з низькою температурою емісії електронів.

Предметом дослідження є процеси утворення композитів, перспективних для низькотемпературних ТЕП, та формування їх електрофізичних властивостей.

Методи дослідження. Для дослідження електрофізичних властивостей використовували резистометричний метод, модифікація якого також використовувалась при вимірюванні температурних залежностей електроопору. Дослідження структури отриманих зразків проводилося методами оптичної та сканувальної електронної мікроскопії з EDX-аналізом для визначення локального хімічного складу. Дослідження роботи виходу проводили за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Дослідження емісійних властивостей отриманих композитів проводили на концентраторі сонячного світла, у фокусі якого закріплювалася вакуумна камера ФТЕП з катодом з композитного матеріалу.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Розроблено метод синтезу порошкових матеріалів для «холодних» катодів ФТЕП на основі гідрогенізованого титану з різним вмістом ВНС та встановлено зв'язок між структурою, електрофізичними та емісійними властивостями досліджуваних композитів.
2. Встановлено суттєву роль водню в титані, яка пов'язана з його прискореною дифузією за підвищених температур, за яких формуються та працюють катоди ФТЕП, та з його здатністю відновлювати титан в оксидних оболонках металевих частинок, що є одним з основних факторів зміни структури та електрофізичних властивостей композитів, у т.ч. оптимального складу ($\text{Ti} + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$).
3. На основі дослідження впливу температури та тиску на структуру та електрофізичні властивості композитів гідрогенізований титан–ТРГ, а також на основі порівняння модельних розрахунків та експериментальних даних, встановлено

причини підвищеної термостабільності питомої електропровідності композитів та доведено ключову роль перерозподілу вільних носіїв заряду між компонентами композиту в формуванні електрокінетичних та емісійних властивостей досліджуваного матеріалу.

4. За допомогою концентратора сонячної енергії сформовано катоди ФТЕП на основі композиту $Ti + 0,53 \text{ мас.}\%$ ТРГ, для яких характерною є структурна перебудова поверхні, коли на металевих частинках утворюються нові вуглецеві наноструктури. Для таких катодів температура початку емісії електронів складала $170\text{--}350^\circ\text{C}$, що у 3–5 разів нижче за робочі температури традиційних ТЕП з тугоплавких металів. При цьому спостерігалися напруга та, вперше, постійний струм у замкненому електричному колі без прикладання додаткової зовнішньої різниці потенціалів, що є експериментальним підтвердженням можливості створення «холодних» катодів для фототермоемісійних перетворювачів енергії. Показана принципова роль цезію у міжелектродному просторі та на робочих поверхнях електродів в ефекті зниження робочої температури низькотемпературного ФТЕПу.

Особистий внесок здобувача

Дослідження, результати та висновки, що представлені в дисертації та виносяться на захист, виконані та сформульовані особисто автором. До них належать аналіз літературних даних, вирішення поставлених задач зі створення композитних матеріалів, їх експериментального дослідження з метою встановлення зв'язку між структурними, електрофізичними та емісійними властивостями композитів. Автор брав участь в інтерпретації одержаних результатів, написанні, оформленні та підготовці до друку статей і тез доповідей, в яких висвітлено основні результати дисертаційної роботи.

Разом з науковим керівником було сформульовано мету та план експериментальних досліджень, проведено вимірювання електропровідності композитів за різних зовнішніх умов. В обговоренні та інтерпретації модельних розрахунків брали участь Лень Є.Г. та Шатній Т.Д. Дослідження структури,

хімічного складу зразків та їх емісійних властивостей виконувалося за участі Галстян І.Є. та Рудя М.О.

Апробація результатів дисертації

За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 18 наукових праць, у тому числі 8 статей у наукових виданнях (з них 4 статі у виданнях іноземних держав та 4 у виданнях України, включених до міжнародної наукометричної бази Scopus), 10 тез доповідей в збірках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку умовних позначень та скорочень та переліку посилань. Її обсяг становить 127 сторінок.

РОЗДІЛ 1. РОЛЬ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТАЛ– ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ (ВНС) У СУЧАСНІЙ СОНЯЧНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Особливості ВНС та їх застосування в енергетичній галузі

В даний час зростає цікавість до наноструктурованих матеріалів і речовин у нанодисперсному стані. Серед них все більш помітне місце займають вуглецеві матеріали, які протягом тривалого часу приваблюють дослідників своїми унікальними властивостями, пов'язаними з можливістю атомів вуглецю утворювати різні аллотропні форми. Одночасно з основними алотропними формами існують перехідні, які, в свою чергу, поділяються на змішані та проміжні. До змішаних відносяться вуглецеві структури зі змішаним типом ближнього порядку, в яких атоми вуглецю з різними станами гібридизації організовані випадковим чином. В проміжних формах атоми вуглецю перебувають в стані sp^n -гібридизації (тут n – ціле число), які в свою чергу розділяють на дві підгрупи: перша – вуглецеві моноцикли, друга – різноманітні замкнуті каркасні структури, такі як фулерени та вуглецеві нанотрубки [9-12]. В цілому вуглець – один з найпоширеніших хімічних елементів, якому притаманне широке різноманіття алотропних форм, як природніх, так і штучних.

На сьогодні вуглецеві наноматеріали набули широкого використання в сенсорах, перетворювачах енергії та в галузі водневої енергетики в якості активних добавок при створенні водневосорбційних композитів на основі магнію методом механоактиваційного оброблення [13, 14, 15]. В останньому випадку під дією енергетичних впливів вуглецеві наноматеріали зазнають структурних змін, що обумовлює їх позитивний вплив на кінетичні характеристики композитів.

В залежності від електронних конфігурацій sp^n -гібридизованих атомів загальна схема класифікації алотропних форм вуглецю може бути представлена конфігураційною діаграмою (рис. 1.1).

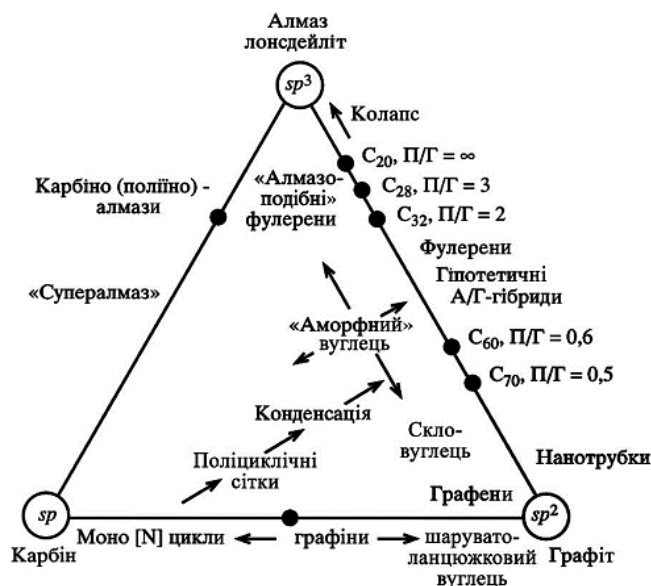


Рис. 1.1 – Конфігураційна діаграма алотропних форм вуглецю за схемою їх класифікації по типам зв'язків між атомами [16]

Дана діаграма поєднує в собі основні аллотропні форми (які існують та існування яких передбачено теоретично), а також всі перехідні (як змішані, так і проміжні). В вершинах трикутника розташовуються алмаз (разом із лонсдейлітом), графіт і карбін, а на сторонах і в середині – перехідні форми. Форми вуглецю, які розташовані в середині трикутника, характеризуються одночасним внеском всіх трьох типів гібридизацій в різноманітних комбінаціях [16].

Ще однією цікавою формою об'єднання атомів вуглецю є вуглецеві нанотрубки, які складаються переважно з п'яти- (на кінцях закритих ВНТ) та шестикутників (відкриті ВНТ). Вони поєднують в собі властивості молекул та твердого тіла і тому можуть розглядатися як проміжний стан речовини — між молекулярним та конденсованим станами. Окрім особливої будови, нанотрубки, як і інші вуглецеві наноструктури, мають унікальні властивості. Так, їх фізико-хімічні властивості обумовлені високою міцністю вуглець-вуглецевих зв'язків, сітчастою гексагональною будовою, а також тим, що довжина нанотрубок в десятки разів перевищує їх діаметр. ВНТ є міцнішими та легшими за сталь в 10 та 6 разів відповідно. Їм властиве перебудовування під час механічного навантаження, яке перевищує критичне, під дією тепла та випромінювання. Електричні властивості

нанотрубок пов'язані з тим, що атоми вуглецю мають потрійну координацію, а тому нанотрубки – це ароматичні системи, у яких три із чотирьох валентних електронів беруть участь в утворенні σ -зв'язків, а четвертий утворює π -зв'язок. Саме π -електрони завдяки слабкому зв'язку вільно переносять заряд, що пояснює електричні властивості нанотрубок.

Вуглецеві наноструктури у вигляді протяжних ниток та нанотрубок характеризуються вираженою чутливістю до механічного навантаження (різке зменшення провідності при невеликому згинанні нанотрубки). Для таких структур характерно високе аспектне відношення довжини до діаметра, що сприяє використанню таких структур в якості автоелектронних джерел емісії, що важливо з точки зору застосування таких об'єктів в якості катодів термоемісійних перетворювачів.

1.2. Загальні закономірності будови композитних матеріалів, що містять вуглецеві наноструктури

Новий клас композитних матеріалів, так звані нанокомпозити, з'явився відносно недавно. Структура композитних наноматеріалів характеризується наявністю другої фази, розміри часток якої складають декілька (1–100) нанометрів. Основні структурні параметри наночасток — їх форма і розмір. Механічні, теплові та електронні властивості наночасток і кластерів визначаються їх надзвичайно високою питомою поверхнею (відношенням площі поверхні до об'єму) і значно відрізняються від властивостей як об'ємного матеріалу, так і індивідуальних атомів. Наприклад, якщо розмір кристала золота зменшується до 5 нм, температура плавлення знижується на декілька сотень градусів. Властивості кінцевого нанокомпозитного матеріалу залежать від природи взаємодії між фазами і будови міжфазних областей, об'ємна доля яких є надзвичайно великою.

Сьогодні найширше використовуються наступні види нанорозмірних наповнювачів композитних наноматеріалів.

- Вуглецеві нанотрубки і нановолокна, включаючи прості, подвійні і багат шарові нанотрубки; прості і графітізовані нановолокна та віскерси, а також

нанотрубки з прищепленими шарами і функціональними групами.

- Металеві, оксидні і гідроксидні нанотрубки (найбільш поширені види подібних нанонаповнювачів — це B_4C , BN, LaF_3 , SiC, TiS_2 , MoS_2 , ZrS_2).

- Короткі нановолокна і нанострижні, в тому числі металеві (Ag, Bi, In, Si), напівпровідникові (GaP, InP), нитридні (Si_3N_4) та оксидні (TiO_2).

- Наночастинки сферичної або нерегулярної форми, в тому числі частки металів і сплавів (Ag, Au, Pt, Pd, Al, Cr, Cu, W, Mo, Ni, Fe, Cu-Zn, Fe-Ni, W-Cu, W-Mn-Al, W-Ni-Cu, W-Ni-Fe), неметалів (B, Si), частки наноалмазу і графіту (C), нітридів (AlN, BN, CrN, Si_3N_4 , TiN, ZrN), карбідів (B_4C , Mo_2C , SiC, TiC), боридів (TiB_2 , NbB_2), різноманітних простих та складних оксидів, а також складних компаундів типу $Si_3(C_{0.5}N_{0.5})_4$, $TiC_{1-x}N_x$.

Розмір таких часток знаходиться в межах від 15–30 до 400–600 нм, а геометрична форма нанорозмірних часток наповнювача може бути найрізноманітнішою.

Одним з перспективних напрямів отримання матеріалів із заданими властивостями є розробка полімерних матеріалів, модифікованих вуглецевими наноструктурами (фулеренами і нанотрубками). При цьому можуть істотно змінюватися міцність, термостабільність, газопроникність, електропровідність та інші важливі експлуатаційні властивості полімерів [16, 18, 19]. Вуглецеві нанотрубки і нановолокна, як наповнювачі, в першу чергу, впливають на термодформаційні та інші фізико-механічні характеристики полімерів. Додавання в полімер вуглецевих нанотрубок, що мають унікальну міцність, за певних умов сприяє істотному підвищенню міцності матеріалу. Враховуючи відносно низьку питому вагу ВНТ, їх високу пружність і термічну стабільність, можна припустити, що створення композитних матеріалів на основі ВНТ відкрило останніми роками нову, дуже перспективну область матеріалознавства [20]. При цьому основною проблемою, яку доводиться долати при створенні таких матеріалів, є несумісність компонентів композитів. Також зазначимо, що міра однорідності композитного матеріалу, який містить нанотрубки, істотно залежить від концентрації останніх.

Сполучення металів з неметалами може призвести до утворення речовини з принципово новими властивостями.

Експерименти показують, що ВНТ мають рекордно високе значення модуля Юнга (~ 1 ТПа) [20]. Розвинена технологія отримання надміцних волокон, пряжі, тканин з нанотрубок. Ці вироби за своїми механічними характеристиками стоять поза конкуренцією.

Композити на основі металічної матриці не так широко поширені, як полімерні, але останнім часом набувають більш широкого застосування, завдяки своїй перспективності у застосуванні в різноманітних напрямках матеріалознавства. На властивості композитів, до складу яких входять металічна та нановуглецева складові, впливає тип та характеристики ВНС, що використовується, проблема рівномірного розподілу таких структур та розщеплення агломератів, широкий діапазон коефіцієнту форми (аспектне відношення), хімічна активність складових (утворення карбідів), компактування порошкових зразків [21]. Для вирішення цього питання використовують пресування, спікання, екструзію, прокатку тощо [22, 23], але вони відбуваються за високих температур, тому низькотемпературні методи компактування (наприклад пластична деформація) нанокомпозитів є пріоритетними [24] та сприяють утворенню нових матеріалів з відмінними властивостями від вихідних компонентів, що показано в роботах [24, 25] на прикладі міді з ВНТ, а в [26] показано, що додавання ВНТ до композитів з неіржавіючої сталі сприяє покращенню їх міцнісних характеристик.

Цікавість до незвичних електронних та механічних властивостей низьковимірних вуглецевих наноструктур (фулеренів, нанотрубок, графену тощо) спостерігається вже давно, тому властивості подібних систем вже відносно добре досліджено. Тому останнім часом відбувається зсув інтересу до наноматеріалів з будь-яким чином цілеспрямовано спотвореними розташуванням їх структурних елементів та/або електронними станами цих елементів за рахунок деформації, дефектів, допування та ін. Такі матеріали на основі вуглецевих наноструктур мають цікаві з наукової та важливі з практичної точок зору механічні, електричні, оптичні, магнітні та емісійні властивості [27]. Вони вже використовуються як елементи

гнучких дисплеїв, наповнювачі захисних покриттів, у т.ч. поглинаючих електромагнітні хвилі. На їх основі створюється елементна база різноманітних сенсорів та приладів новітньої нанoeлектроніки. Також такі матеріали застосовують в якості електродів у сонячних елементах на основі перовскітів [28].

На цьому тлі можна стверджувати, що контактні явища в наноматеріалах визначають новий перспективний напрям розвитку сучасних нанотехнологій, зокрема, вони лежать в основі створення лазерів на квантових точках і ямах, резонансно-тунельних діодів, вольт-амперна характеристика котрих на певній ділянці має від'ємний диференціальний опір, що є функціональною основою терагерцових генераторів.

Однак системи, в яких поєднуються вуглецеві наноструктури з металами і діелектриками з цієї точки зору практично не досліджувались, хоча розробка технологій формування композитних матеріалів на такій основі відкриває широку перспективу їх використання [7]. Інтерес до таких систем пов'язаний з тим, що в металах концентрація носіїв заряду є високою, але низькою є їх рухливість (у міді $\mu=0,035 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$), а в графені та ВНТ, навпаки, низька концентрація носіїв заряду поєднується з дуже високою їхньою рухливістю ($\mu=10\text{--}25 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) [27]. Це може призвести в композиті «метал+вуглецеві наноструктури» до зростання концентрації вільних носіїв заряду у графені чи ВНТ, де вони рухаються значно швидше, та може суттєво змінити електронні властивості композиту в цілому.

1.3. Композитні матеріали, що містять ВНС, для прямих перетворювачів теплової та променистої енергії на електричну

Реалізація ідеї прямого перетворення сонячної енергії на електричну сприяла розвитку фотоелектричних [29, 30], термоелектричних [31, 32] та відповідних гібридних систем [33-38], а також термоемісійних перетворювачів [39-44] та їх гібридів [45-47]. При цьому термоемісійний перетворювач енергії (ТЕП) може забезпечити більш високі густину струму та потужність порівняно з термоелектричними та фотоелектричними перетворювачами, а коефіцієнт корисної дії (ККД) негібридного ТЕП у високо- та середньотемпературному режимах

теоретично складає 63,8 % і 45 % відповідно [44].

Низькотемпературні джерела тепла, на відміну від високотемпературних, є більш доступними для використання, тому актуальним стає розгляд прямого перетворення теплової енергії в електричну за температур нижче 600°C . Таких і більших температур можна легко досягти шляхом нагрівання матеріалів концентрованим сонячним випромінюванням [48]. Однак необхідність одночасного контролю багатьох параметрів системи поки не дозволяла перейти від теоретичного розгляду низькотемпературного перетворення енергії до широкого практичного впровадження таких ТЕП [42]. Найперспективнішими в цьому напрямі є ідеї поєднання передтермоемісійного збудження електронів, наприклад, безпосередньо квантами світла (реалізовані переважно в напівпровідниках) [40, 41, 49] або плазмонами (у металах) [50, 51]. Створення у матеріалах катодів ТЕП субпопуляцій електронів (які є «гарячішими» за носії заряду, що перебувають в термодинамічній рівновазі з ґраткою) за допомогою різних зовнішніх впливів є хоча й не новим, але дуже перспективним напрямом досліджень, що активно розвивається [50-54].

Електронна емісія [55] у зазначеному діапазоні низьких температур може стати реальністю, якщо використовувати в якості катодів метал-нановуглецеві композити [7, 56, 57]. Як вже зазначалося, метали мають високу концентрацію носіїв заряду, але їх рухливість відносно низька [58, 59]. І зовсім протилежна ситуація має місце в провідних ВНС, де низька концентрація носіїв заряду поєднується з їх дуже високою рухливістю вздовж графенових площин, що на 3–4 порядки вище, ніж у металах [59, 60]. Частинки металу діють для мережі ВНС в основному як постачальник вільних носіїв заряду, наприклад, нерівноважних «гарячих» електронів. Непровідні ВНС з широкою забороненою зоною можуть мати негативну спорідненість до електронів [61-63], що спрощує автоелектронну емісію з них. Це дозволяє використовувати такі композити при створенні катодних матеріалів для низькотемпературних термоемісійних перетворювачів, для яких важливими є високонерівноважний стан електронної підсистеми та особливості самої електронної структури. Суттєву роль відіграє і геометрія окремих елементів поверхні. Так, напруженість електричного поля навколо об'єктів з високим аспектним

відношенням може зростати на кілька порядків, що значно знижує потенціальний бар'єр для електронів [59]. Тому збільшується частка електронів, що виходять з катода переважно за тунельним механізмом через знижені потенціальні бар'єри на загостреному краю відповідного елемента поверхні катода.

Крім того, створення метал-вуглецевих композитів відкриває перспективу поєднання переваг обох цих видів матеріалів, а також появи в них якісно нових характеристик, не властивих вихідним системам. Все вищесказане створює підґрунття для розробки «холодних» катодів фототермоємісійних перетворювачів енергії на основі композитів «метал–ВНТ».

1.4. Проблеми застосування ВНС в альтернативній енергетиці та шляхи їх подолання

Поява нових матеріалів, зокрема тих, чії властивості визначаються їх наномасштабною структурою, і відповідних нанотехнологій, які уможливили створення та використання таких матеріалів, відкрили нові перспективи удосконалення прямих перетворювачів енергії та її накопичувачів, у т.ч. термоємісійних перетворювачів теплової і променистої енергії в електричну [34].

Так, вкрай актуальна задача зменшення середньої робочої температури ТЕП може бути вирішена, наприклад, за рахунок зміни енергетичного стану електронів у заряджених провідниках завдяки просторовому перерозподілу густини поверхневого заряду між областями з великими і малими радіусами кривини поверхні. В околі тонкого вістря вуглецевої нанотрубки з радіусом кривини $r \sim 10$ нм напруженість електричного поля збільшується на декілька порядків порівняно з напруженістю зовнішнього поля. Це знижує у ВНТ потенціальний бар'єр для електрону і зменшує енергетичні витрати при його виході з ВНТ. Нанотрубки можуть слугувати джерелами інтенсивної автоелектронної емісії. Квантово-механічна природа ВНТ зумовлює безінерційність носіїв заряду, а переважно тунельний механізм виходу електронів з ВНТ не потребує значних енергетичних витрат, на відміну від високотемпературної термоелектронної емісії з тугоплавких металів. Тому автоелектронні («холодні») катоди з наноструктурами на їх поверхні є

на сьогодні найбільш енергетично ефективними при використанні в термоemisійних перетворювачах теплової і променистої енергії в електричну, гнучких дисплеях, джерелах світла тощо.

Потреба людства в енергії зростає, що в свою чергу при застосуванні традиційних видів палива сприяє екологічним, ресурсним проблемам. Тому розвиток та активне впровадження альтернативних джерел енергії є актуальною задачею. Але, для масового використання подібних джерел все ще існує ряд обмежень.

Перш за все, питання створення матеріалів, що мають оптимізовані під потреби альтернативної енергетики функціональні властивості, є пріоритетним напрямом вирішення частини цих проблем. Особливе місце тут посідають вуглецевмісні матеріали, які є перспективними для використання в накопичувачах та прямих перетворювачах енергії.

Для масового використання різних видів перетворювачів основними стримуючими чинниками є висока ціна, складність експлуатації та швидка деградація традиційних матеріалів для фотоелектричних, електрохімічних та фототермоemisійних перетворювачів енергії. Так, висока густина emisійного струму в існуючих ТЕП на основі тугоплавких металів можлива лише за високих температур, які мають місце всередині ядерних реакторів та на високотемпературних стадіях горіння органічного палива, що унеможливорює масове застосування даного типу прямого перетворення енергії [64]. Тому питання зниження робочої температури при одночасному збереженні параметрів emisії електронів з катодів ТЕП є однією з основних задач.

Окремо (на значній відстані) розташовані вуглецеві нанотрубки та графенові леза можуть бути джерелами інтенсивної автоелектронної emisії, тому вуглецеві наноматеріали з моменту їх відкриття і по теперішній день привертають особливу увагу вчених [65-68]. Такі матеріали представляють великий інтерес у сфері зберігання та перетворення енергії завдяки своїм унікальним властивостям [69-72]: безінерційності руху електронів вздовж графенових площин та можливості

реалізації за рахунок великого аспектного відношення тунельного механізму виходу електронів з матеріалу, що не потребує великих енергетичних витрат.

Застосування неупорядкованих вуглецевих матеріалів може відкрити нові перспективи у створенні ТЕПів. Для забезпечення емісії за менших температур до матеріалу катоду додаються вуглецеві наноструктури (ВНС) [69], які виконують на поверхні катоду роль емітерів електронів. Керовані в цьому випадку структура, аспектне відношення, кількість, упорядкованість та орієнтація ВНС дозволяють визначати оптимальні технологічні умови одержання нових матеріалів для теплової та сонячної енергетики.

Сьогодні використання вуглецевих наноматеріалів в енергетичній галузі сприяє як вдосконаленню вже існуючих елементів енергогенераторів, так і розвитку систем накопичення енергії [8, 73]. Значною проблемою альтернативних джерел енергії, зокрема, сонячної та вітрової, є важкість підлаштування їх добових та сезонних змін під наявний попит на енергетичні ресурси. Тому актуальним питанням є не лише пошук нових матеріалів, які розширяють можливості застосування альтернативних джерел енергії, а й паралельний розвиток технологій зберігання цієї енергії. Вуглецеві наноматеріали відкривають можливості вирішення цих проблем в обох напрямках [74-77]. Так, в роботі [8] показана можливість застосування AzoF-rGO нанокомпозиту в якості фотоелектричного накопичувача енергії з високим життєвим циклом та низькою температурою виводу енергії (близько 350°C), що відкриває можливості створення низькотемпературних сонячних павербанків. Вуглецеві наноматеріали також показали високу ефективність при їх використанні в сонячних батареях [78], що підтверджує унікальність таких структур. Автори роботи [79] показали можливість застосування вуглецевих наноматеріалів в термоелектричних елементах. Такі матеріали можуть слугувати термоелектричними генераторами, а композити на їх основі ще більше підвищують їх характеристики.

Отже, пошук та створення нових композитних матеріалів для альтернативної енергетики є актуальною задачею як фундаментальної та прикладної фізики, так і сучасних нанотехнологій.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Отримання нанокompозитів метал–ВНТ

Формування композитів на основі терморозширеного графіту (ТРГ) з металевими частинками гідрогенізованого титану до і після десорбції водню проводили методом механосинтезу, який здійснювали шляхом механічного змішування вихідних компонентів у мішалці типу «п'яна бочка» впродовж 8 годин. Аналогічні композити з багатостінними ВНТ одержували шляхом механічного змішування вихідних компонентів в агатовій ступці впродовж 2 годин.

Процес подрібнення гідрогенізованого титану здійснювався протягом 15 секунд в планетарному млині Retsch PH100 в титановому барабані з титановими кулями. Зазначений час подрібнення дозволяє уникнути перетирання барабана і помольних куль. Ємність барабана — 250 мл, швидкість обертання — 650 об/хв, діаметр титанових кульок — 14 мм. Десорбцію водню проводили при початковому тиску 0,0002 МПа і змінній температурі.

2.2. Методи дослідження електронних властивостей композитів:

резистометричний метод, методика дослідження температурних залежностей електропровідності, методики визначення роботи виходу (РФЕС) та досліджень емісійних властивостей композитних катодів на концентраторі сонячної енергії

Резистометричні дослідження порошкових матеріалів виконували за запатентованою методикою [80], згідно з якою порошок зразок поміщали в діелектричну капсулу під поршнем. Поршень виконував роль рухомого електроду, за допомогою якого змінювали густину (ρ) насипного зразка. При цьому одночасно вимірювали питому електропровідність (σ) під час навантаження (опускання поршня) та розвантаження (піднімання поршня). При цьому отримували залежність $\sigma(\rho)$.

Питому електропровідність визначають наступним чином:

$$\sigma = \frac{m}{R\rho S^2}, \quad (1)$$

де $\rho = \frac{m}{Sh}$ — густина стисненого порошкового зразка, S і h — площа і товщина шару порошкового зразка, R — електричний опір зразка, а m — його маса.

Цей спосіб дозволяє враховувати анізотропію форми частинок та зміни в їх взаємному розташуванні (компактацію) під час циклічних навантажень-розвантажень для визначення поперечної електропровідності порошку.

Дослідження **температурних залежностей** електропровідності проводили за таким самим принципом, але розміщуючи порошковий зразок у керамічній капсулі з нагрівальним елементом. Нагрівання проводили від кімнатної температури до 800 К.

Робота виходу визначалася методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) за допомогою спектрометру РНІ 5600 (монохроматизоване AlK α -випромінювання (1486,6 еВ) від рентгенівської трубки потужністю 250 Вт). Вимірювання роботи виходу проводилося при нормальному куті падіння випромінювання на зразок. Досліджувані порошки наклеювалися на карбонову клейку стрічку, щоб забезпечити їх прилипання, коли столик зі зразком нахиляється. Результати РФЕС-вимірювань від вільної від порошку частини карбонової стрічки використовували в якості еталону. Всі РФЕС-вимірювання повторювали по чотири рази, а відповідні результати усереднювали. Робота виходу визначалася за енергією рентгенівських вторинних електронів. Оскільки забруднення на поверхні зразка суттєво змінюють значення роботи виходу, тому проводилася попередня плазмова очистка поверхні (у He-плазмі протягом 30 секунд), після якої різко знижувався вміст домішок вуглецю та кисню. Щоб додатково зменшити вплив на значення роботи виходу забруднень на поверхні зразків (від яких робота виходу складає близько 5 еВ) застосовували накладання потенціалу зміщення у 5 В, який обрізав внесок вторинних електронів із забруднених ділянок зразків.

Отримані композитні зразки метал-ВНС піддавали пресуванню під тиском до 10^7 Па у кювети діаметром 30 мм і товщиною 2 мм, які поміщали разом з вакуумною камерою ФТЕП в сонячний концентратор з параболічним дзеркалом діаметром 2,5 м для **дослідження термоемісійних властивостей** композитних катодів. Відстань між катодом і молібденовим анодом становила 1 мм. Завдяки особливій конструкції

молібденового аноду сонячні промені мали змогу проникати через нього на катод з мінімальними перешкодами та нагрівати останній до певної температури, яка регулювалася ступенем відкриття металевих жалюзі перед дзеркалом. Концентроване сонячне світло надходить у робочу вакуумну камеру через кварцове скло. У кюветі під катодним матеріалом поміщали солі цезію, які були ізолювані від композитного матеріалу катоду за допомогою тонкої нікелевої фольги та які розкладалися з виділенням атомарного цезію за температури між 150–400°C. При цьому атоми Cs могли дифундувати до поверхні катоду і тим самим зменшувати його роботу виходу, та у простір вакуумної камери, де вони частково компенсували просторовий негативний заряд, що утворюється біля катоду та перешкоджає емісії з нього електронів. Початковий тиск залишкових газів у камері був не більше 0,1 Па.

2.3. Методи дослідження структури, хімічного складу та інших неелектронних властивостей (електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, ДТА)

Для проведення комплексного аналізу мікроструктури та властивостей матеріалів використовували два потужних інструменти скануючої електронної мікроскопії (SEM) — TESCAN MIRA 3 та JSM 6700, які дають змогу здійснювати детальні дослідження матеріалів на різних рівнях. Електронний мікроскоп TESCAN MIRA 3 має високу роздільну здатність та є особливо корисним при вивченні анізотропії форми частинок та розподілу різних фаз по поверхні зразків. Цей прилад дозволяє отримувати високоякісні зображення з нанометровою деталізацією. Прилад JSM 6700F також дозволяє отримувати зображення з високою роздільною здатністю та проводити енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз (EDS) для визначення хімічного складу матеріалів. Цей інструмент використовувався для вивчення хімічних властивостей та хімічного складу композитних матеріалів. Спільне використання TESCAN MIRA 3 та JSM 6700F дозволяє здійснювати комплексний аналіз матеріалів, враховуючи їхню структуру, морфологію та хімічний склад.

Кінетику фазових перетворень при дегідруванні порошку титану досліджували методом термічного диференціального аналізу (ДТА) (TGA 92-1750 from SETARAM).

Для контролю розмірів частинок металу (їх розподілу за розмірами) до та після процесу дегідрування використовували прилад Mastersizer 2000 E (Malvern Instruments Ltd.).

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИХІДНИХ КОМПОЗИТІВ МЕТАЛ-НАНОСТРУКТУРОВАНИЙ ВУГЛЕЦЬ

3.1. Електрофізичні властивості вихідних компонент композитів (гідрогенізований Ті, ВНТ, ТРГ)

У роботі було досліджено електричні властивості наносистем, що склалися з металічних частинок гідрогенізованого титану та вуглецевих наноструктур (ВНТ, ТРГ) за різного вмісту останніх ($\text{Ti} + c \% \text{ мас. ВНС}$). Частинки порошку Ті мали лінійні розміри від 100 нм до 1 мкм. Багатошарові ВНТ було отримано методом хімічного осадження з газової фази з прекурсором пропан-бутан.

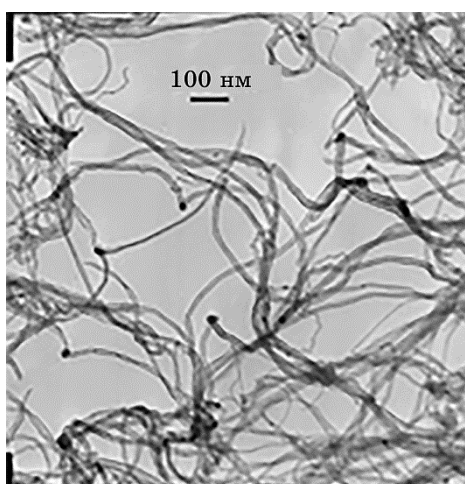


Рис. 3.1 – ТЕМ-зображення багатошарових ВНТ

На рисунку 3.1 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. Товщина стінки варіюється від 0,6 до 3,6 нм, що відповідає 2–10 графеновим шарам.

При зміні об'єму в циліндрі під поршнем початкове значення електропровідності σ_0 фіксується за густини ρ_0 , далі у точці максимуму деформаційної залежності $\sigma(\rho)$ густина та електропровідність сягають значень $\rho_{\text{см}}$ і σ_{max} ; у кінцевому

стані після розвантаження — значень ρ_k і σ_k .

Результати резистометричних досліджень вихідних компонентів представлено на рис. 3.2. Початкова густина ТРГ (рис. 3.2, *a*) є дуже малою — 0,53 мас. % ТРГ, що відповідає 33 об. %, і навіть після максимально досяжного на даному устаткуванні стиснення вона залишається значно меншою, ніж для нестисненого вихідного порошку Тi. При цьому після досягнення максимального значення питомої електропровідності $\sigma = 0,85 \text{ (Ом см)}^{-1}$ при $\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$, значення останньої виходять на насичення ($0,74 \text{ (Ом см)}^{-1}$) і майже не змінюється навіть при зростанні густини у три рази (до $3,1 \text{ г/см}^3$). На етапі розвантаження відбувається певна релаксація масиву ТРГ. Наступні цикли навантаження–розвантаження практично не змінюють величину провідності насичення.

Зазначимо, що зростання функції $\sigma(\rho)$ на етапі стискання обумовлено збільшенням загальної площі контактів між частинками порошкових матеріалів при їх ущільненні. Коли поршень піднімають і об'єм, заповнений порошковим зразком, збільшується, відбувається релаксація композиту, яка триває до певного значення густини, за якого завершується швидке зменшення кількості та площі контактів між частинками й відбувається різке падіння σ через розрив електричного кола.

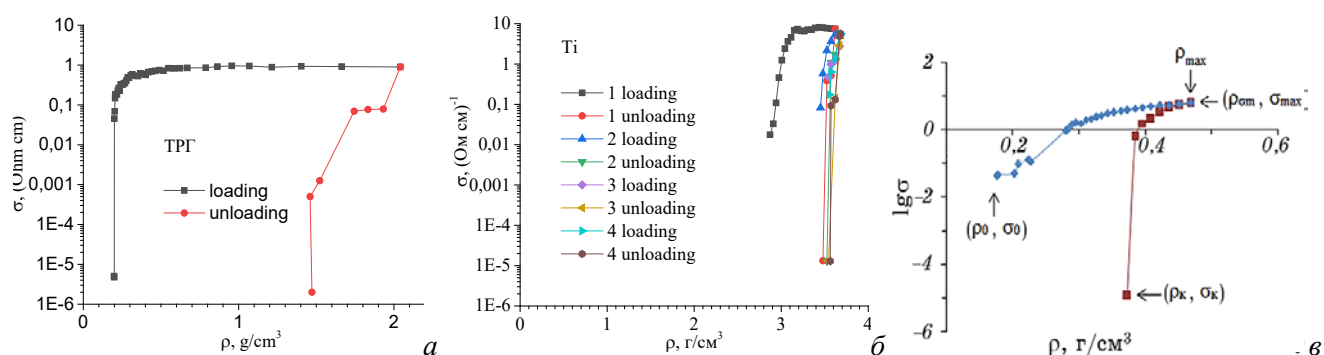


Рис. 3.2 – Залежності питомої електропровідності чистих компонентів ТРГ (*a*), порошку Тi (*б*), ВНТ (*в*) від густини матеріалу (для кількох циклів навантаження–розвантаження)

Вихідний порошок гідрогенізованого титану (рис. 3.2, *б*) під час стискання суттєво компактується, а його провідність, проходячи через максимум у $5,68 \text{ (Ом см)}^{-1}$ при $\rho = 4,92 \text{ г/см}^3$ також виходить на насичення ($5,04 \text{ (Ом см)}^{-1}$ за значення

$\rho = 5,03 \text{ г/см}^3$). Ділянка релаксації напружень при розвантаженні є значно вужчою, ніж для чистого ТРГ. Наступні цикли навантаження–розвантаження залишають густину порошку Ті майже незмінною ($\rho \approx 5,44 \text{ г/см}^3$), але приводять до певного зменшення провідності (до $3,86 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$). Зменшення провідності на ділянці насичення та під час циклування свідчить про деформацію тих частинок Ті, крізь які пролягають шляхи такого процесу, як перенос заряду, та збільшення у них кількості дефектів (дислокацій). Одержані значення питомої провідності цілком узгоджуються з відповідними літературними значеннями для порошку гідрогенізованого титану з оксидною плівкою на його частинках [81].

Резистометричні дослідження масиву чистих ВНТ (рис. 3.2, в) дали залежності $\sigma(\rho)$ схожі на такі для ТРГ, але з більшою ділянкою пружної релаксації під час розвантаження, що вказує на значно меншу схильність масиву ВНТ до компактації.

3.2. Електрофізичні властивості композиту гідрогенізований титан–ВНТ

На рисунку 3.3 наведено залежності електропровідності σ механічних сумішей Ті+1,5 % мас. ВНТ і Ті+15 % мас. ВНТ від зміни їх густини ρ під час процесів навантаження та розвантаження. Як і раніше при зміні об'єму в циліндрі під поршнем визначалися початкове, максимальне та кінцеве значення електропровідності σ за відповідних значень густини ρ порошкових зразків.

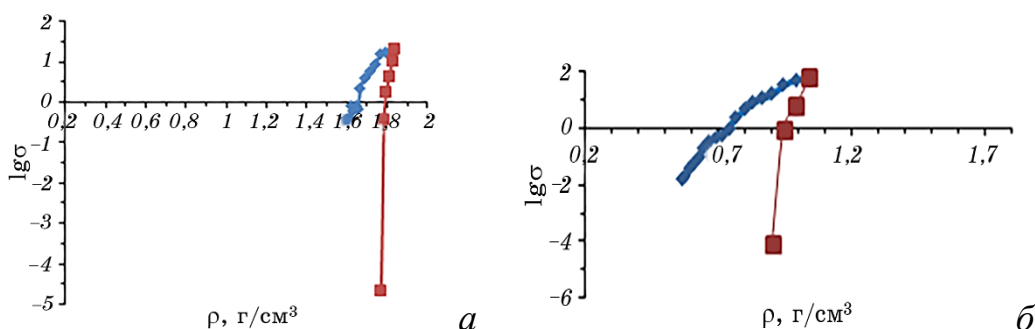


Рис.3.3 – Залежності електропровідності $\sigma[(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}]$ від густини ρ матеріалу

композитів Ті+1,5 % мас. ВНТ (а) і Ті+15 % мас. ВНТ (б) відповідно; ◆—

навантаження, ■—розвантаження. Для зручності оцінки порядків зміни величини σ представлено $\lg(\sigma)$

Результати усіх таких вимірювань представлено у табл. 3.1. Окрім згаданих вище характеристик деформаційних залежностей електропровідності $\sigma(\rho)$ досліджуваних порошкових матеріалів, у табл. 3.1 також наведено величину коефіцієнта $r_b = (\rho_k - \rho_0) / (\rho_{\max} - \rho_0)$, що характеризує відновлюваність об'єму порошкового матеріалу після його деформації під час процесу навантаження–розвантаження, тут $\rho_{\max}$ — максимальне значення густини суміші, яке досягається на експерименті (для більшості зразків $\rho_{\max} = \rho_{\text{см}}$).

Таблиця 3.1. Основні параметри деформаційних залежностей електропровідності досліджених порошкових матеріалів в залежності від вмісту багат шарових ВНТ: ρ_0 і σ_0 — густина та електропровідність у початковому стані; $\rho_{\text{см}}$ і $\sigma_{\max}$ — густина та електропровідність у точці максимуму залежності $\sigma(\rho)$; ρ_k і σ_k — густина та електропровідність у кінцевому стані; r_b — безрозмірний коефіцієнт, що характеризує відновлюваність об'єму порошку після його деформації.

Концентрація ВНТ в композиті з Ti, % мас. ВНТ	ρ_0 , г/см ³	σ_0 , (Ом·см) ⁻¹	$\rho_{\text{см}}$, г/см ³	$\sigma_{\max}$, (Ом·см) ⁻¹	ρ_k , г/см ³	$\sigma_k \cdot 10^5$, (Ом·см) ⁻¹	r_b
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

Зазначимо, що введений коефіцієнт r_v дорівнює 0 при цілковитому відновленні початкового об'єму матеріалу після зняття навантаження та прямує до 1 за повної відсутності такого відновлення. Як видно з табл. 3.1, збільшення вмісту ВНТ від 1,5 % мас. і вище приводить до практично монотонного зменшення густини сумішей як у вихідному стані, так і в процесі стиснення та після зняття навантаження. За концентрацій ВНТ $\leq 1,5$ % 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 некомпактованих 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 Ті більше ніж на порядок величини 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, чийї властивості значною мірою визначає присутність частинок металу, а значення $\sigma_{\max}$ — 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 гідрогенізованого Ті (див. табл. 3.1 та рис. 3.4).

Спостережуване на рис. 3.3 швидке зростання питомої електропровідності механічної суміші гідрогенізований метал–ВНТ при її стисканні обумовлено збільшенням кількості та щільності контактів як між частинками металу і ВНТ, так і між самими металевими частинками та між сусідніми ВНТ. Коли при навантаженні зразка кількість контактів досягає максимуму, як і доля серед них омичних контактів (а тунельних — мінімуму), тоді спостерігається вихід деформаційної залежності

електропровідності на насичення.

Про утворення саме композиту найбільш наочно свідчать результати, представлені на рис. 3.4. На залежності максимальної електропровідності ($\sigma_{\max}$) від концентрації ВНТ спостерігається пік в околі 15 % мас. ВНТ ($\sigma_{\max}=63 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$), що більше ніж у 5 разів перевищує значення $\sigma_{\max}$ для порошку чистого Ti, та на порядок — значення для масиву чистих ВНТ. Подальше збільшення концентрації ВНТ приводить 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 електрофізичних властивостей від усереднених значень для звичайної суміші.

Як видно з рис. 3.3, 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_v (табл. 3.1).

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 багат шарових 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. 3.1, в). Нелінійність змін значень максимальної $\sigma_{\max}$ та кінцевої σ_k електропровідності при зміні вмісту ВНТ у суміші (рис. 3.3) пояснюється також конкуренцією кількох чинників, а саме, низької

концентрації у ВНТ електронів провідності ($n \sim 10^{13} \text{см}^{-3}$), які мають високу рухливість ($\mu \sim 10^5 \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) [82], та, навпаки, високої концентрації носіїв заряду ($\sim 10^{22} \text{см}^{-3}$) в металі з порівняно низькою їх рухливістю (для Ti $\mu \approx 2 \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [83]) за можливості перерозподілу електронної концентрації між компонентами, а також конкуренцією внесків в електропровідність від електричних контактів тунельного й омічного типів між частинками композиту.

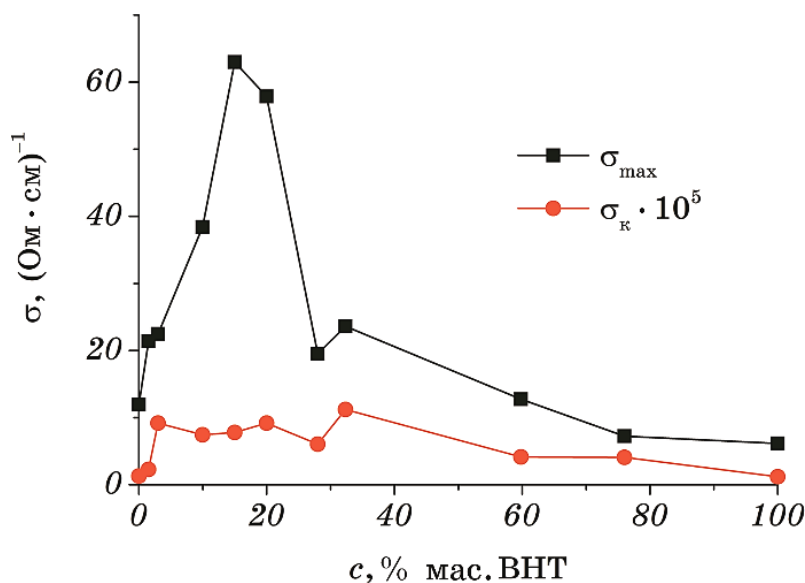


Рис.3.4 – Залежності максимального (σ_{max}) та кінцевого ($\sigma_k \cdot 10^5$) значень електропровідності нанокompозитів системи гідрогенізований Ti –ВНТ від концентрації (c) ВНТ

Ущільнення чистого порошку гідрогенізованого Ti сприяє збільшенню площі контактів між частинками Ti та між ними і електродами й, відповідно, зростанню електропровідності матеріалу, що компактується (рис. 3.2, б). При цьому зворотній 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 мас. ВНТ (див. рис. 3.3, а) збільшує електропровідність σ_0 вихідного матеріалу лише на 26 % (через появу додаткового каналу перетікання зарядів, але замалої його провідності, тобто за малої провідності масиву ВНТ без їх стискання) 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 вісей окремих ВНТ. При цьому ВНТ мають численні тунельні та омічні контакти не лише між собою, а й з частинками Ti , що приводить 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 рис. 3.2, в та останнього рядка табл. 3.1, 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. 3.2, б та перший рядок табл. 3.1) це є ознакою якісних змін у композиті, оскільки в окресленому вище діапазоні значень концентрації ВНТ (1,5–33 % мас.) провідність композиту ($19,5\text{--}63(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$) 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 $\text{Ti}+15\%$ мас. ВНТ (рис. 3.3, б) початкове значення електропровідності є найменшим, а максимальне — найбільшим серед усіх досліджених систем. Через значно зменшену завдяки більшому вмісту ВНТ кількість контактів між провідними частинками Ti та низьку провідність самого неущільненого масиву ВНТ, електропровідність σ_0 цього композиту більше ніж на порядок менша, ніж у неущільненого порошку чистого Ti . При цьому, стискання даного композиту приводить 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 приводить до зростання для цього композиту максимального значення електропровідності більше, ніж у 5 разів ($\sigma_{\text{max}}=63(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$) 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 приводить до зменшення відносної кількості контактів Ti –ВНТ порівняно з відотною 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 приводить до неможливості за однакових максимальних амплітуд руху поршня досягати більших густин порошку (див. табл. 3.1), що приводить до зменшення за максимально досяжного стиснення кількості контактів між різного роду складовими елементами композиту. 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. 3.4). 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_v з відмінністю між початковим (ρ_0) і кінцевим (ρ_k) значеннями густини матеріалу (див. табл. 3.1), є найменшою ($r_v=0,68$) 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 ρ_k , а й його електропровідність σ_k змінюється незворотнім чином (див. табл. 3.1 та рис. 3.4). При цьому, як можна бачити з рис. 3.4, на концентраційній залежності σ_k спостерігається пологий максимум в тому ж діапазоні концентрацій, що і для аналогічної залежності $\sigma_{\max}$, тобто за тих самих умов, коли утворюється композит. При цьому максимум залежності $\sigma_k(c)$ припадає на туж 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 на електропровідність попереднього стискання таких систем.

3.3. Електрофізичні властивості композиту гідрогенізований титан–ТРГ та вплив на них водню

На рисунку 3.5 показано типові СЕМ-зображення ущільнених нанокompозитів на основі гідрогенізованого титану з 0,53 мас. % ТРГ до і після вакуумного відпалу при $\sim 650^\circ\text{C}$ протягом 1,5 годин, частинки початково гідрогенізованого титану мають меншу кількість мікротріщин і тоншу структуру порівняно з дегідрованими частинками. Термічна обробка також приводить до часткового руйнування ТРГ на поверхні композиту.

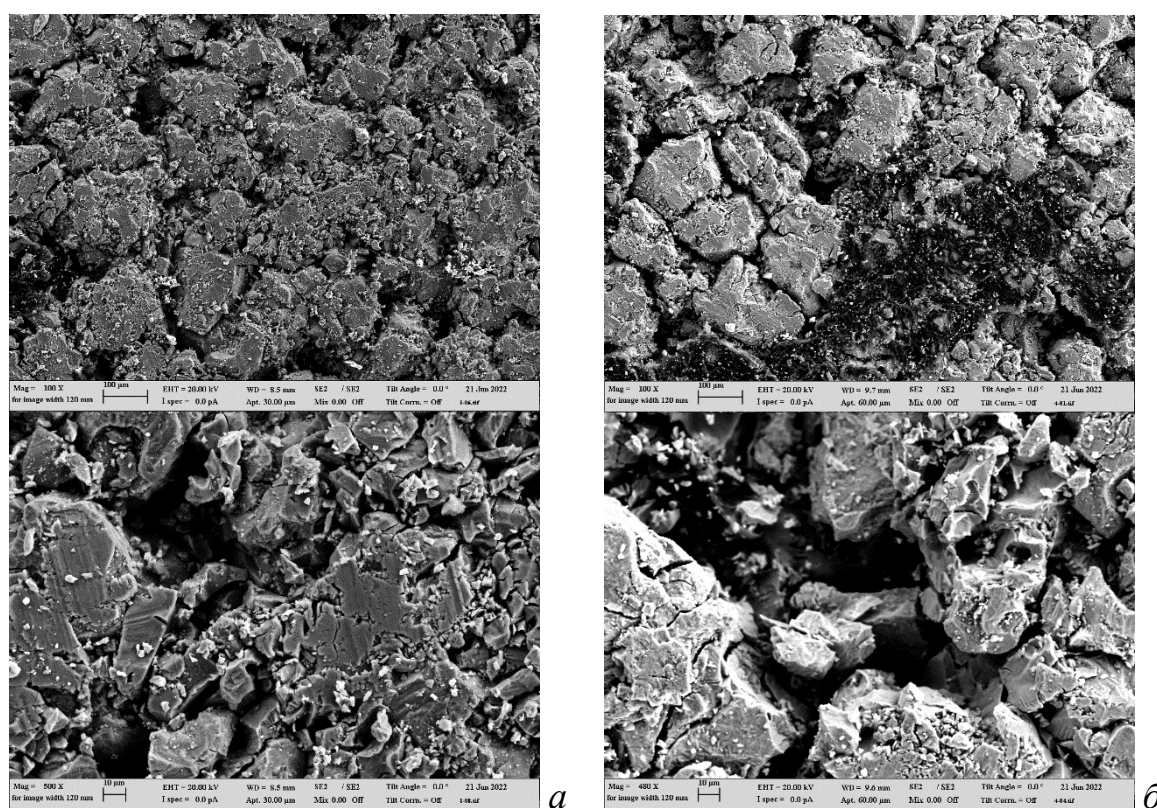


Рис. 3.5 – СЕМ-зображення нанокompозитів на основі гідрогенізованого титану з 0,53 мас. % ТРГ до (а) і після (б) вакуумного відпалу при $\sim 650^\circ\text{C}$ впродовж 1,5 год.

Дослідження питомої електропровідності σ гідрогенізованого титану з різним розміром зерен показало, що для нерозділених (≤ 200 мкм) та розділених (200–100 мкм та ≤ 100 мкм) за розміром частинок значення σ дорівнюють 2,98, 3,1 та 0,47 $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ відповідно. Для отримання нанокompозиту з ТРГ було взято гідрогенізований титан з розміром частинок ≤ 200 мкм.

Процес десорбції водню з TiH_x показує, що $x = 2,74$ мас. % (або 1,32 ат. %) і приводить до появи порошку дегідрогенізованого титану (TiH), який також використовувався разом з ТРГ для отримання нанокомпозитів. Проведено дослідження електрофізичних властивостей нанокомпозитів $\text{TiH}_x + \text{ТРГ}$ та $\text{TiH} + \text{ТРГ}$ та їх порівняльний аналіз.

Процес десорбції водню для досліджуваних композитних зразків починається за температури, близької до 430°C , що підтверджується кривою ДТА на рис. 3.6 (див. експ. 1, точка 1). Пік ендотермічного ефекту реакції дегідрування спостерігається при 572°C (див. експ. 1, точка 2). При цьому спостерігається втрата 2,98 % маси зразка. Дещо більші втрати маси в композиті, що містить 0,53 % мас. ТРГ, порівняно з чистим гідридом титану (2,74 % мас.), пояснюються частковою деструкцією ТРГ за високих температур і різними процесами десорбції газу в ТРГ. Останнє підтверджується додатковими двома невеликими піками при 321°C і 415°C на кривій ДТА під час першого нагрівання композитного зразка.

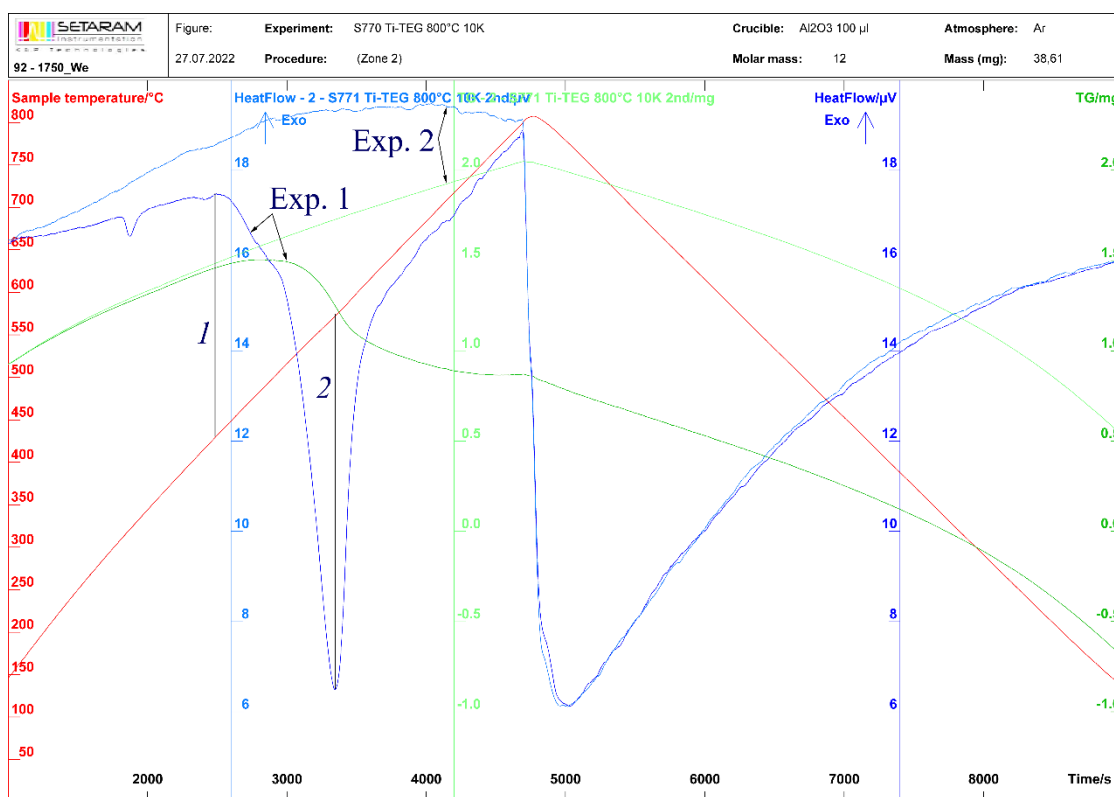


Рис. 3.6 – ДТА аналіз нанокомпозиту $\text{TiH}_x + 0,53$ мас. % ТРГ (експеримент 1 та експеримент 2 — два послідовних експерименти)

Друге нагрівання (див. експ. 2 на рис. 3.6) зразка не показує жодних реакцій у композиті, тобто процес дегідрування закінчується під час першого нагрівання (близько 1,3 години нагрівання до 800°C).

Залежність питомої електропровідності σ гідрогенізованого титану до і після десорбції водню від густини порошку ρ для 4 циклів вимірювання питомого опору показано на рис. 3.7. Початковий порошок TiH_x суттєво ущільнюється після першого пресування (рис. 3.7, а), а його електропровідність зростає від значення $2,44 \times 10^{-3} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при $\rho = 2,20 \text{ г/см}^3$ до максимального значення $2,98 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при $\rho = 2,86 \text{ г/см}^3$. Діапазон значень ρ , що відповідає релаксації напружень при розвантаженні порошку, є дуже вузьким. Наступні цикли навантаження–розвантаження залишають максимальну густину порошку майже незмінною (близькою до $2,86 \text{ г/см}^3$), але приводять до деякого зменшення електропровідності (до $0,79 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$) для цих значень ρ_{max} .

Для першого циклу навантаження–розвантаження зразка TiH (рис. 3.7, б) електропровідність має початкове значення $1,07 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ за густини $\rho_0 = 1,94 \text{ г/см}^3$. Подальше стискання зразка супроводжується зростанням σ , яке досягає максимального значення $\sigma_{\text{max}} = 21,8 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ при $\rho_{\text{max}} = 2,47 \text{ г/см}^3$. Значення електропровідності при максимально можливому (апаратно обмеженому) стисненні ($2,85 \text{ г/см}^3$) становить $\sigma_{\rho_{\text{max}}} = 16,15 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. В процесі розвантаження спостерігається оборотна частина залежності $\sigma(\rho)$ в невеликому діапазоні густини, що свідчить про майже повну відсутність пружної складової в титановому порошку. Для наступних циклів стискання густина переходу в провідний стан збільшується на 12 %, а максимальне значення електропровідності падає на 30 % за 4-го циклу навантаження–розвантаження, що також спостерігається при максимальному стисненні досліджуваних зразків. Під час циклічних процесів навантаження і розвантаження зразки впорядковуються, тобто частинки упаковуються й утворюють провідну систему з найбільш ефективними контактами між ними.

Максимальне значення електропровідності титану після десорбції водню перевищує в 7,3 рази відповідне значення для вихідного порошку гідрогенізованого титану (рис. 3.7 і 3.8). Це пов'язано з відновленням оксидних оболонок частинок і

зміною структури (в тому числі електроної) металевих частинок під час десорбції водню.

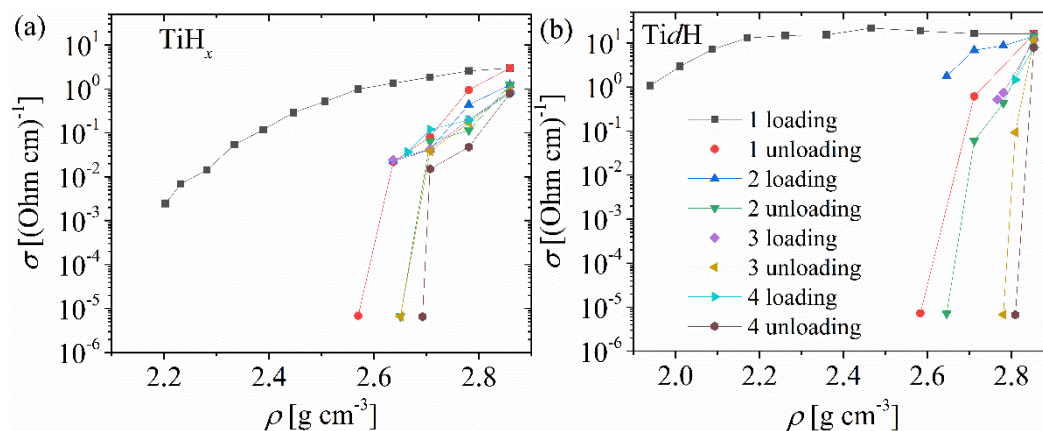


Рисунок 3.7 – Питома електропровідність σ порошку гідриду титану до (а) і після (б) десорбції водню як функція густини ρ при стисканні (навантаженні) і подальшому розвантаженні для 4 циклів вимірювання

Таблиця 3.2. Значення електромеханічних параметрів для наноккомпозитів TiH_x -ТРГ та $\text{Ti}\delta\text{H}$ -ТРГ: σ_{max} – максимальне значення питомої електропровідності; $\sigma_{\rho\text{max}}$ – значення питомої електропровідності при максимально можливому стисненні ρ_{max} ; ρ_0 – густина, при якій вперше фіксується електропровідність (перехід в провідний стан); r_b – безрозмірний коефіцієнт, що характеризує відновлюваність об'єму порошку після його деформації.

Зразки	$\text{TiH}_x + c$ мас. частка ТРГ						$\text{Ti}\delta\text{H} + c$ мас. частка ТРГ						ТРГ
c [мас.]	0	0,53	5	20	50	85	0	0,53	5	19	50	85	100
σ_{max} [(Ом см) ⁻¹]	2,98	4,2	5,98	5,12	4,86	5,58	21,8	26,47	18,21	3,68	1,59	1,91	$\cong 1,0$
$\sigma_{\rho\text{max}}$ [(Ом·см) ⁻¹]	2,98	3,14	0,79	1,56	1,8	0,9	16,15	26,47	14,48	3,57	0,7	0,2	$\cong 0,9$
ρ_0 [г/см ³]	2,2	0,82	0,925	0,08	0,06	0,07	1,91	1,81	0,67	0,06	0,05	0,03	0,19
r_b [%]	9,11	5,62	9,0	34,78	44	9,72	4,0	10	7,3	41,8	62,7	64,5	27,94

Аналогічно виміряли серії залежностей $\sigma(\rho)$ для двох типів композитів на основі TiH_x і Ti_2H з додаванням різних концентрацій c ТРГ і проаналізували їхні характерні параметри (табл. 3.2). Суміші порошків металів і ТРГ мають різні електричні та механічні властивості порівняно з вихідними компонентами та їхніми усередненими властивостями, тобто утворюються наноккомпозити.

Як видно з рис. 3.8 (і частково з табл. 3.2) додавання ТРГ до гідрогенізованого титанового порошку приводить до збільшення максимальних значень питомої електропровідності $\sigma_{\max}$ для всіх досліджених концентрацій ТРГ c в наноккомпозитах: максимальні значення електропровідності збільшуються у $\cong 2$ і $\cong 6$ разів по відношенню до чистого TiH_x і чистого ТРГ відповідно. Вплив вмісту ТРГ на електропровідність має характер слабо змінюваної функції для всіх концентрацій ТРГ, за винятком $c < 5$ мас. % ТРГ і $c \approx 100$ мас. % ТРГ.

Коли наноккомпозити містять частинки титану після процесу десорбції водню, характер концентраційної залежності електропровідності суттєво змінюється (рис. 3.8). Найвище значення електропровідності ($\sigma_{\max}$) спостерігається для наноккомпозиту $\text{Ti}_2\text{H} + 0,53$ мас. % ТРГ (зазначимо, що така концентрація ТРГ є найкращою для створення катоду термоелектричного перетворювача) [77], яка в $\cong 1,2$ рази більша за електропровідність чистого дегідрогенізованого Ti і в $\cong 4,4$ рази більша за найвище значення електропровідності вихідного (до десорбції водню) порошкового композиту. На відміну від вихідних TiH_x композитів, які демонструють підвищене значення $\sigma_{\max}$ майже для всіх концентрацій ТРГ, композити, що містять Ti_2H , демонструють зниження електропровідності для $c > 0,53$ мас. % ТРГ. Для концентрацій вуглецю вище 20 мас. % ТРГ значення електропровідності композитів на основі Ti наближаються до межі чистого ТРГ (особливо композитів на основі Ti_2H).

Різниця між рисунками 3.8, а і 3.8, б полягає в тому, що на першому з них наведено максимальні значення електропровідності ($\sigma_{\max}$), а на другому — значення електропровідності ($\sigma_{\rho\max}$) для максимально досяжного стиснення ($\rho_{\max}$) порошкового матеріалу в даному експерименті (в обох випадках дані взято з резистометричних досліджень). При низьких концентраціях ТРГ титановий порошок

виконує роль матриці (нагадаємо, що 0,53 мас. % ТРГ відповідають 33 об. % ТРГ), а при $c > 5$ мас. % ТРГ роль матриці перебирає на себе ТРГ. Отже, саме в області малих значень c змінюються механізми, які визначають характер концентраційної залежності електропровідності гетерогенної системи.

У випадку композиту на основі TiH_x для значень $c \leq 5$ мас. % ТРГ видно (рис. 3.8, б), що при максимально можливому стисненні, коли ще формується провідний каркас з титанових частинок, спостерігається зменшення електропровідності композиту. Цей ефект демонструє перенесення носіїв заряду від металевих частинок до ТРГ [6, 8, 10, 84, 85].

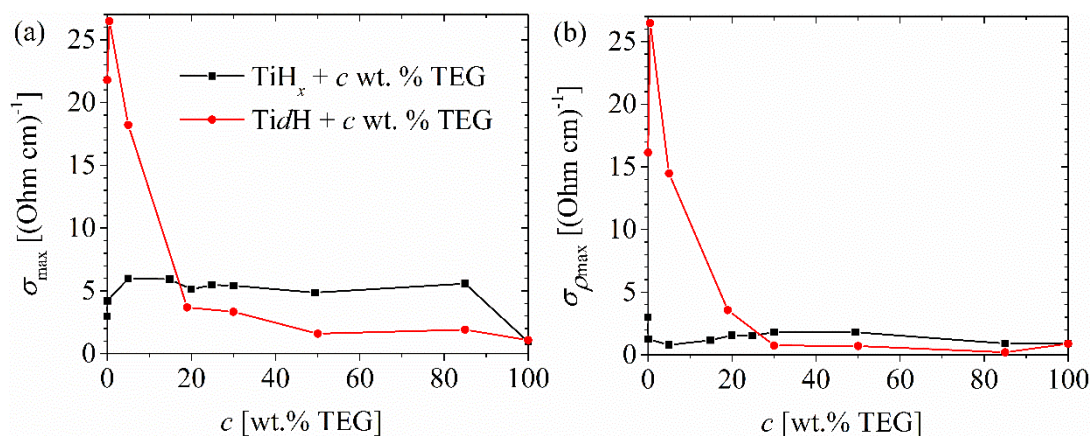


Рис. 3.8 – Залежність максимальних значень (а) та значень при максимальному стисненні (б) питомої електропровідності гідрованих титанових нанокompозитів до (■) та після (●) десорбції водню від концентрації ТРГ

Крім того, зменшення металевої складової електронної концентрації (за рахунок стікання заряду на ТРГ) повинно супроводжуватися певним зміщенням рівня Фермі в енергетичному спектрі електронів. Виходячи з розрахунків густини електронних станів (DOS) титану та його гідридів [86] в системах Ti і TiH_x ($x \approx 2$), рівень Фермі припадає на гострі та вузькі піки на DOS, тому навіть невелике зменшення концентрації електронів n повинно приводити до помітного зменшення значення густини електронних станів на рівні Фермі, а отже, і електропровідності металевої компоненти і композиту в цілому (тут припускається, що сама DOS істотно не змінюється при малих змінах n).

За умови неповного ущільнення та малих значень c спостерігається зростання електропровідності композиту (рис. 3.8, а), що зумовлено як збільшенням концентрації вільних носіїв заряду у його вуглецевій складовій, так і наявністю значної кількості прошарків ТРГ у контакті між частинками металу. Останнє забезпечує підвищений внесок ТРГ у провідність системи за рахунок його більшої об'ємної концентрації ϑ_1 порівняно зі станом максимального стиснення (див. рівняння (2)). При максимальному ущільненні та малих значеннях c (поки матеріалом матриці є TiH_x) спостерігається зменшення провідності композиту (рис. 3.8, б), що фактично свідчить про зменшення значення густини електронних станів на рівні Фермі внаслідок зсуву останнього від максимуму на DOS частинок TiH_x за рахунок зменшення n . Подальше збільшення вмісту ТРГ в композиті приводить до зростання значень електропровідності при максимальному стисненні внаслідок дії двох протилежних факторів: 1) зменшення електропровідності через зменшення концентрації вільних носіїв заряду в ТРГ зі збільшенням його об'ємної частки в композиті (заряд, який перетік з частинок металу, перерозподіляється по більшому об'єму ТРГ); 2) ущільнення ТРГ, що приводить до збільшення кількості контактів між графеновими пластівцями ТРГ і до зростання електропровідності вуглецевої компоненти композиту.

Другий фактор діє на фоні іншого ефекту. Так, з рис. 3.8, б видно, що коли система зазнає максимального ущільнення при високих концентраціях ТРГ ($c > 50$ мас. % ТРГ), ущільнення вуглецевої складової приводить до певної компенсації збільшення кількості контактів між пластівцями ТРГ за рахунок збільшення їх деформації, що викликає зменшення електропровідності ТРГ. При цьому фактор зменшення n починає переважати, коли c дорівнює 100 мас. %, і електропровідність як ТРГ, так і композиту в цілому зменшується незначним чином. Деформацією пластівців ТРГ також можна пояснити менші значення електропровідності на рис. 3.8, б порівняно з рис. 3.8, а, але фактор зростання кількості контактів продовжує діяти.

Композит на основі дегідрогенованого титану (TaH) поводить себе подібно до композиту на основі TiH_x при високих концентраціях ТРГ ($c > 20$ мас. % ТРГ).

Основні відмінності в характері концентраційної залежності цих двох типів композитів спостерігаються при низьких концентраціях ТРГ. Як вже зазначалося, після десорбції водню електропровідність чистого титану значно вища, ніж у гідриду титану з товстою оксидною оболонкою на частинках. При цьому додавання відносно невеликої кількості ТРГ (0,53 мас. % ТРГ), як і у випадку TiH_x , приводить до значного зростання максимального значення електропровідності (рис. 3.8, а), що пояснюється перетіканням частини вільних носіїв заряду з металу до ТРГ. Однак через дещо більшу ширину піку на DOS чистого (дегідрогенізованого) Ti [86], рівень Фермі не відразу потрапляє на гострий схил DOS, і тому значення густини електронних станів на рівні Фермі та електропровідності Ti при найменших значеннях c (малих n) змінюються мало. Це приводить до збільшення електропровідності композиту при максимальному стисненні (рис. 3.8, б) на початковому етапі додавання ТРГ до металевої матриці Ti_dH , в основному за рахунок значної зміни провідності вуглецевої складової внаслідок збільшення кількості контактів і концентрації вільних носіїв заряду.

Зі збільшенням кількості ТРГ в композиті все більше і більше металевих частинок опиняються у ролі включень, ізолюваних у вуглецевій матриці. Коли вони всі огорнуті ТРГ, подальший потік вільних носіїв заряду між металевою і вуглецевою складовими композиту припиняється. При цьому досягається максимальне значення концентрації вільних носіїв заряду в ТРГ і максимальний зсув рівня Фермі в енергетичному спектрі електронів металу за рахунок зменшення в ньому n . За цих умов на концентраційних залежностях електропровідності (рис. 3.8) композиту на основі Ti_dH спостерігається при $c > 0,53$ мас. % ТРГ різке зменшення електропровідності до значень, близьких до значень для чистого ТРГ. Отже, збільшення концентрації вільних носіїв заряду у ТРГ домінує лише при найменших значеннях c , а за умови $5 < c < 20$ мас. % ТРГ починає домінувати електропровідність Ti , яка зменшується за рахунок зменшення густини електронних станів на рівні Фермі. При ще більшому вмісті ТРГ (за рахунок домінуючого внеску ТРГ) починає діяти двофакторний механізм формування плато насичення на

концентраційній залежності, який для композиту Ti_dH збігається з описаним вище для композиту TiH_x .

Всі згадані вище ефекти, пов'язані з гетерогенною природою досліджуваних систем, зокрема, ефект утворення плато насичення на концентраційних залежностях електропровідності композитів на основі TiH_x і Ti_dH при $c > 20$ мас. %. ТРГ, допускають не тільки наведені вище якісні пояснення, а й кількісний опис на основі виразу для питомої електропровідності матричної гетероструктури [87]:

$$\sigma = \sigma_0(1 + g_1[g_0/3 + \sigma_0/(\sigma_1 - \sigma_0)]^{-1}), \quad (2)$$

де $g_0 = 1 - g_1$ — об'ємна частка матриці, g_1 — об'ємна концентрація включень, σ — питома електропровідність системи, індекс 0 позначає властивості матеріалу матриці, індекс 1 — властивості матеріалу включень.

Перш ніж продовжити аналіз за допомогою виразу (2), слід зазначити, що одержаний композиційний матеріал представляє собою слабо порувану гетеросистему, одна частина об'єму якої зайнята матричною складовою, а інша — ізольованими одна від одної частинками другої компоненти, які можна у певному наближенні вважати рівновіддаленими включеннями. Реальні приблизно рівновіддалені включення різної форми в рамках використовуваної нами теоретичної моделі [87] ми замінимо на аналогічні включення кубічної форми з відповідними ефективними середніми розмірами, центри яких утворюють просту кубічну ґратку в суцільній матричній фазі. У роботі [87] також обґрунтовано правомірність заміни широкого кола реальних матричних систем на описану вище ідеалізовану, якщо вірним є припущення щодо «кусочно-однорідного» електричного поля в межах різних структурних частин композиту. Це припущення є еквівалентним припущенню Лорентца щодо приблизної компенсації реактивних полів, які діють на обрану частинку включення з боку інших частинок, що містяться в сфері Лорентца, при розрахунку діелектричної проникності композиту, яка також є одним із варіантів узагальненої провідності гетерогенного середовища. Тоді для такого матеріалу можна розрахувати узагальнену провідність (в нашому випадку

питому електропровідність) за формулами роботи [87]. У випадку тривимірної ізотропної матричної гетероструктури ми одержимо саме вираз (2).

Вираз (2) можна використати для пояснення встановлення значень висоти плато на концентраційній залежності електропровідності на рівні значень електропровідності ТРГ, особливо у випадку максимального ущільнення композитів (рис. 3.8, б), коли поруватість композиту є мінімальною. Зауважимо, що для $c \leq 20$ мас. % ТРГ перетікання заряду до вуглецевої складової в композиті на основі Ti_dH приводить до менш швидкого зменшення електропровідності зневоднених частинок Ti порівняно з початково гідрогенізованими частинками, що пояснюється різницею в DOS цих металів в околі рівня Фермі. Однак вже при $c > 20$ мас. % ТРГ значення електропровідності як гідрогенізованого, так і дегідрогенізованого Ti зі зміною значення n стають близькими до відповідного значення для чистого ТРГ з додатковими вільними носіями (тобто значення σ_0 і σ_1 стають близькими). Це приводить до того, що у виразі (2) виконується умова $\sigma_0/(\sigma_1 - \sigma_0) \gg 1$ і другий доданок у дужках прямує до 0. У випадку TiH_x ця умова виконується при менших значеннях c , коли матеріалом матриці все ще є TiH_x і величина σ_0 характеризує його провідність, яка, як видно з рисунку 3.8, б, зі збільшенням c швидко стає порівнянною з провідністю ущільненого ТРГ. При великих значеннях c , коли матеріалом матриці стає ТРГ, електропровідність композитів на основі як TiH_x , так і Ti_dH , при їх максимальному ущільненні, наближається до значення σ_0 , яке характеризує провідність вуглецевої матриці.

Різницю у висоті плато насичення на концентраційній залежності питомої електропровідності композитів на основі TiH_x та Ti_dH (рис. 3.8) можна пояснити різним розміром частинок титану до та після видалення з них водню (рис. 3.9). Оскільки середній розмір (128,8 мкм) частинок гідрогенізованого титану менший за відповідний розмір (157,1 мкм) частинок титану після десорбції водню (внаслідок спікання дрібних частинок з великими під час десорбційного нагрівання), то у випадку композиту на основі TiH_x можливий дещо вищий ступінь стиснення вуглецевої складової композиту. Це приводить до домінування внеску в електропровідність ефекту ущільнення пластівців ТРГ, як при менших, так і при

максимальних деформаціях, що відображається в більш високих значеннях електропровідності в області плато насичення для композиту на основі TiH_x в порівнянні з композитом на основі Ti_2H .

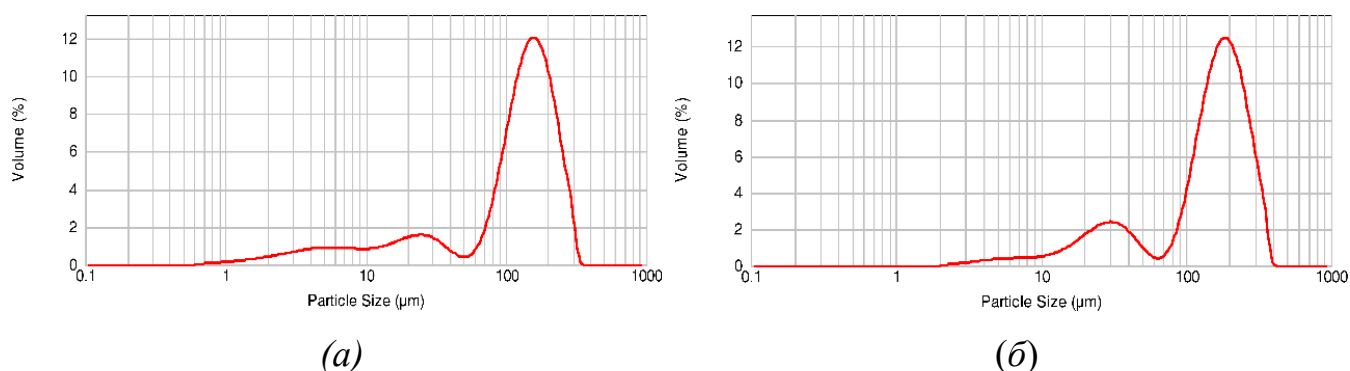


Рис. 3.9 – Розподіл частинок за розмірами в порошках TiH_x (а) (середнє значення лінійного розміру частинок — 128,8 мкм) і Ti_2H (б) (середнє значення лінійного розміру частинок — 157,1 мкм)

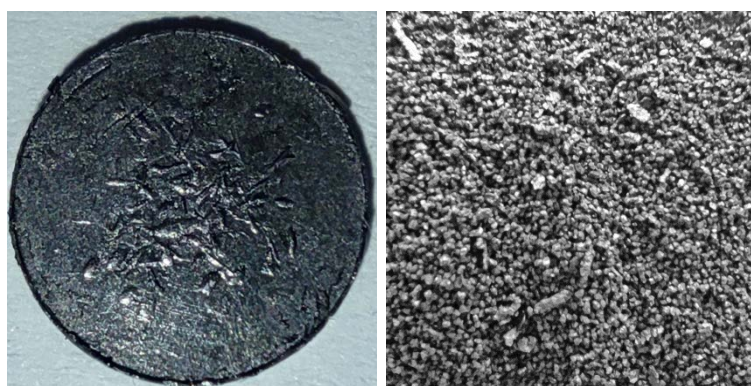


Рис. 3.10 – Суцільний зразок TiH_x + 5 мас. % ТРГ, отриманий пресуванням у вихідному порошкоподібному стані без зв'язуючого

Порівняння додаткових електромеханічних параметрів нанокompозитів до і після десорбції водню наведено в табл. 3.2. Видно, що густина ρ_0 , при якій фіксується перехід у провідний стан, зменшується зі збільшенням вмісту ТРГ для всіх досліджених нанокompозитів. Навпаки, коефіцієнт відносної механічної деформації r_v за тих самих умов зростає. Обидва результати пояснюються зростанням концентрації ТРГ в композитах та особливістю структурних змін ТРГ, а також зміною стану меж поділу метал–вуглець під час стискання композитів. Для обох типів нанокompозитів при стисненні пружні процеси і багато ефектів

електропровідності в основному визначаються здатністю частинок ТРГ до значного стиснення. Фактично, для концентрацій ТРГ вище 5 мас. % порошкові зразки стають суцільними (рис. 3.10) навіть після незначного стиснення.

3.4. Висновки до розділу 3

1. Показано, що механічні суміші порошку гідрогенізованого титану та насипного масиву багат шарових 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 (при розвантаженні зразка) залежності електропровідності від густини свідчить про ступінь пружної складової у деформації порошків, що характеризується введенням в роботу коефіцієнтом відновлення форми (об'єму), значення якого в нашому випадку лежать в межах від $r_v = 0,85$ для чистого Ті (форма практично не відновлюється) до $r_v = 0,68$ для композиту з 33 % мас. ВНТ.
2. Показано, що чистий масив ВНТ навіть при його стисканні має відносно малу провідність. 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 електрофізичних характеристик сумішей і, відповідно, утворення композитів. Система гідрогенізований Ті + 15 мас. % ВНТ має найбільше максимальне значення електропровідності серед усіх систем з різним вмістом ВНТ.
3. Процес десорбції водню з досліджуваних порошків TiH_x показує, що величина x має значення 2,74 мас. % Н. Середній розмір частинок дегідрогенізованого титану на 22 % більший, ніж у гідрогенізованих частинок. Дегідрування, а також десорбція різних домішок із ТРГ завершується приблизно через 1,3 години нагрівання

композиту до 800°C. Термічна обробка у вакуумній печі при 650°C протягом 1,5 год додатково призводить до часткового руйнування ТРГ на поверхні композитів.

4. Резистометричні вимірювання показали, що суміші порошків металу (TiH_x або Ti_dH) і ТРГ мають різні електричні та механічні властивості порівняно з вихідними компонентами та їх усередненими властивостями, тобто має місце утворення нанокompозитів. Максимальний вплив вмісту ТРГ на електропровідність нанокompозитів спостерігається при відносно низькій концентрації ТРГ (≤ 5 мас. %).

5. Додавання ТРГ до обох типів (TiH_x , Ti_dH) титанових порошків приводить до збільшення питомої електропровідності для всіх досліджуваних концентрацій ТРГ. Максимальні значення електропровідності при утворенні композитів TiH_x –ТРГ збільшуються в 1,65 та 6,3 разів порівняно з чистими TiH_x і ТРГ відповідно.

6. Після процесу дегідрування, який обов'язково відбувається при створенні з композитів катодів для ТЕП, найбільше значення питомої електропровідності, а відтак, і максимальний ефект від утворення композиту спостерігаються за концентрації 0,53 мас. % (33 об. %) ТРГ. Максимальні значення провідності дегідрованих композитів в 1,2 та 26,47 рази більші, ніж електропровідність чистого дегідрогенозованого титану та чистого ТРГ відповідно, і в 4,4 рази більші, ніж найвищі значення електропровідності композитів з TiH_x .

7. Після десорбції водню суттєво змінюється характер концентраційної залежності максимальних значень питомої електропровідності нанокompозитів: спостерігається зменшення електропровідності зі збільшенням вмісту ТРГ, що протилежно композитам, що містять TiH_x . Більш високе порівняно з композитами TiH_x значення електропровідності для композитів з Ti_dH і низькою концентрацією ТРГ можна пояснити зменшенням оксидних оболонок на частинках титану під час десорбції з них водню та відмінностями в поведінці значень густини електронних станів на рівні Фермі в TiH_x і Ti_dH при перетіканні у композитах вільних носіїв заряду між частинками металу та ТРГ. Для концентрацій вуглецю > 20 % мас. значення питомої електропровідності для обох композитів на основі Ti тяжіють до границі, що задається значенням електропровідності чистого ТРГ, через насичення ефекту перенесення заряду. При цьому основні відмінності між композитами на

основі TiH_x і Ti_dH зумовлені впливом розмірів частинок Ti до та після процесу їх дегідрування та домінуванням через це ефектів, пов'язаних з ущільненням частинок ТРГ.

Розділ 4. СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ ГІДРОГЕНІЗОВАНИЙ ТИТАН–ВНТ ПІД ВПЛИВОМ ЗОВНІШНІХ ЧИННИКІВ (ТИСК, ТЕМПЕРАТУРА)

4.1. Вплив оброблення пресуванням на властивості композитів гідрогенізований Ti–ВНТ

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 й електродами. Необхідно розрізняти електропровідність індивідуальних ВНТ і матеріалу, елементами якого вони є. Особливості атомної будови 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.

Досліджувані зразки нанокомпозитів склалися з металічних частинок гідрогенізованого титану та багатошарових вуглецевих нанотрубок за різного вмісту останніх ($\text{Ti} + c \text{ \% мас. ВНТ}$). Частинки вихідного порошку гідрогенізованого 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 гідрогенізований Ti–ВНТ було отримано механічним змішуванням вихідних компонентів у певних пропорціях.

Для з'ясування впливу попереднього оброблення пресуванням на порошки композитних матеріалів зразки з перехідними (в околі перколяційного переходу) властивостями (1,5 та 3 мас. % ВНТ) було піддано ущільненню під дією значно більшого тиску ($\sim 10^7$ Па), ніж той, що мав місце під час навантаження–розвантаження при дослідженні деформаційної залежності електропровідності (резистометрії). Після компактування зразки виймали з форм та подрібнювали, а далі досліджували деформаційні залежності електропровідності одержаних

порошків.

На рисунку 4.1, як приклад, наведено залежність питомої електропровідності σ вихідної (до обробки пресуванням) механічної суміші Ti + 1,5 мас. % ВНТ від зміни її густини ρ під час процесу навантаження–розвантаження. При зміні об'єму в циліндрі під поршнем початкове значення електропровідності σ_0 фіксується за густини ρ_0 , далі у точці максимуму деформаційної залежності $\sigma(\rho)$ густина та електропровідність сягають значень $\sigma_{\max}$ і $\rho_{\max}$; у кінцевому стані після розвантаження — значень σ_k і ρ_k .

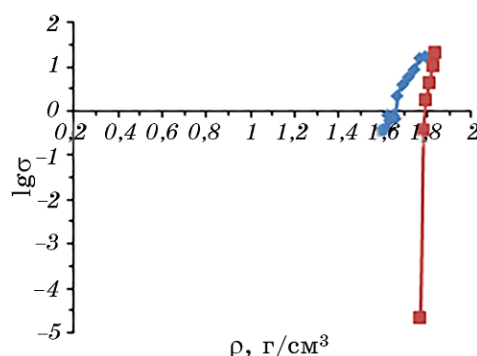


Рис. 4.1 – Залежність питомої електропровідності σ [(Ом·см)⁻¹] від густини ρ композиту гідрогенізований Ti+1,5 % мас. ВНТ до його оброблення пресуванням:

◆—навантаження, ■—розвантаження. Для зручності оцінки порядків зміни величини σ представлено в логарифмічному мвсштабі ($\lg(\sigma)$)

Вплив попереднього пресування можна бачити з табл. 4.1 (див. також рис. 4.2). Так, за меншої концентрації ВНТ (1,5 % мас.), початкова густина зразка є такою ж, як і для непресованого порошку, а за максимального навантаження його електропровідність та пружні властивості зростають порівняно з необробленим пресуванням композитом. Натомість для зразка з вдвічі більшим вмістом ВНТ (3 % мас.) спостерігається після обробки пресуванням зростання величин як початкової, так і максимально досягнутої на експерименті густини матеріалу. Зазначимо, що початкова густина зросла майже вдвічі і перевищила, як і у випадку композиту Ti + 1,5 % мас. ВНТ, початкову густина 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 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 Ті. Останнє призводить до зменшення загальної електропровідності середовища без навантаження та до її зростання при навантаженні порошкового зразка 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 (див. останні два стовпчики табл. 4.1, де наведено коефіцієнт $r_v = (\rho_k - \rho_0) / (\rho_{\max} - \rho_0)$, що характеризує відновлюваність об'єму порошкового матеріалу після його деформації під час процесу навантаження–розвантаження (деталі див. у розділі 3)).

Таблиця 4.1 – Параметри деформаційних залежностей питомої електропровідності композитних матеріалів до та після оброблення пресуванням.

Концентрація ВНТ в композиті з Ті, % мас. ВНТ	$\rho_0, \text{г/см}^3$		$\sigma_0, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$		$\rho_{\max}, \text{г/см}^3$		$\sigma_{\max}, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$		r_v	
	до	після	до	після	до	після	до	після	до	після
1,5	1,62	1,62	0,37	0,35	1,83	1,86	21,38	31,37	0,74	0,71
3	0,70	1,31	0,34	0,003	1,32	1,57	22,45	36,88	0,87	0,85

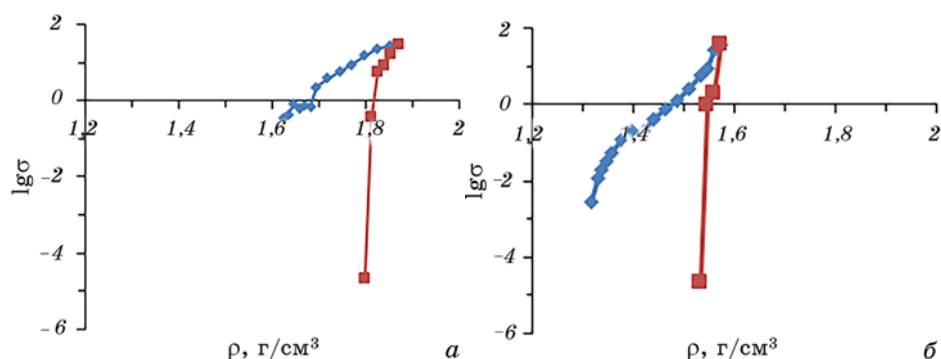


Рис. 4.2 – Залежності питомої електропровідності σ $[(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}]$ від густини ρ композитів Ті + 1,5% мас. ВНТ (а) та Ті + 3% мас. ВНТ (б) після їх оброблення пресуванням; $\blacklozenge$ — навантаження, $\blacksquare$ — розвантаження

Порівнюючи електричні характеристики оброблених пресуванням і необроблених систем, можна також побачити, 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 порошенок композитів. Це може відбуватися переважно через налипання ВНТ на частинки металу, що при наступному подрібненні та навантаженні системи приводить 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 прилягання (через налипання) до частинок металу та більший вміст дефектів.

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

4.2 Резистометричні дослідження електропровідності композитів гідрогенізований титан-ТРГ до та після відпалу у вакуумній печі

Результати резистометричних досліджень вихідних (до термообробки) чистих компонентів описано в пункті 3.1 (див рис. 3.2). Нижче представлено результати резистометричних досліджень питомої електропровідності $\sigma(\rho)$ композиту на основі вихідних компонентів, а саме, гідрогенізованого титану та ТРГ, з вмістом останнього у 0,53 мас. % (33 об. % ТРГ), що відповідає утворенню найбільш яскраво вираженого композиту (див. рис. 3.8).

Для композитного зразка гідрогенізований Ti з 0,53 мас. % ТРГ густина матеріалу до стискання складала $\rho = 2,521 \text{ г/см}^3$, а питома електропровідність —

$\sigma = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ (рис. 4.3). На рівень провідності некомпактованого порошку гідрогенізованого Ti ($\cong 1 \cdot 10^{-2} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$) композит виходить за значення його густини $\rho \cong 2,8 \text{ г/см}^3$. Подальше стискання зразка приводить до зростання електропровідності ще на 2 порядки, при цьому максимальне значення провідності $\sigma = 3,28 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ спостерігається за максимального досягнутого на даному експерименті значення густини $\rho = 3,397 \text{ г/см}^3$. Починаючи з других циклів навантаження–розвантаження, поведінка композиту при деформації є подібною до поведінки чистого гідрогенізованого Ti (рис. 3.2, б), а величина питомої електропровідності після кількох таких циклів наближається до значення $\sigma = 2,11 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ при максимальному стисненні, коли $\rho = 3,66 \text{ г/см}^3$.

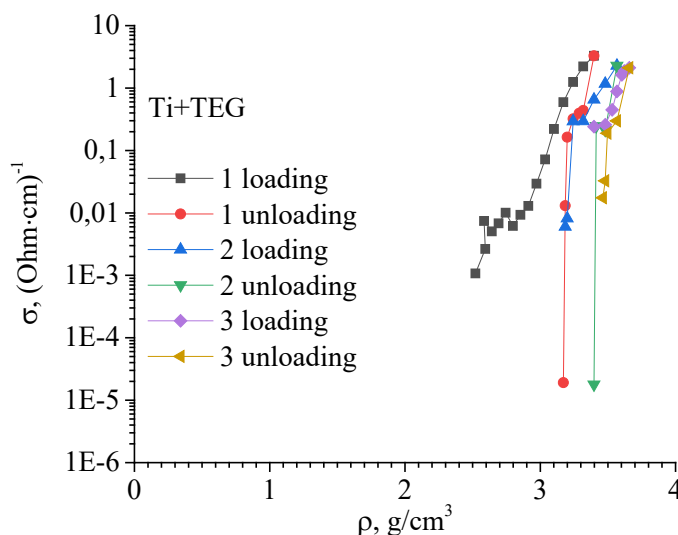


Рис. 4.3 – Залежності питомої електропровідності композиту гідрогенізований Ti+0,53 мас. % ТРГ від густини матеріалу до його термообробки (для кількох циклів навантаження–розвантаження)

Зазначимо, що розраховані середні значення густини суміші $\rho = \rho_{\text{ТРГ}} \vartheta_{\text{ТРГ}} + \rho_{\text{Ti}} \vartheta_{\text{Ti}}$ (ϑ — об'ємна доля певної складової суміші) як до ($\cong 1,51 \text{ г/см}^3$), так і після ($\cong 3,04 \text{ г/см}^3$) часткової компактації, яка має місце під час резистометричних досліджень, є меншими за відповідні експериментальні значення густини: 2,521 і 3,397 г/см^3 . З іншого боку, провідність суміші за максимального стиснення є більшою за відповідні значення провідності обох чистих компонент. Це

свідчить як про суттєвий вплив тривалої механічної обробки (перемішування) на структуру композитного матеріалу, так і про певні зміни електронної структури композиту. Внаслідок такої обробки спостерігається зменшення об'ємної частки вуглецевої складової композиту у вихідному стані при збереженні її масової частки (ТРГ стає менш пухким і більш однорідним). Як показують оцінки за незмінною в процесі перемішування масовою долею кожної з компонент суміші у припущенні, що густина частинок Ti під час перемішування не змінюється, за максимальної компактації композиту густина ТРГ у ньому сягає значення $0,41 \text{ г/см}^3$, що лише у $\cong 2$ рази перевищує густину чистого ТРГ без компактації (та перемішування). Тобто ТРГ після компактації композиту залишається у стані, далекому від максимального стиснення, яке досягалося під час резистометричних досліджень чистого ТРГ (рис. 3.2, а).

Наведеного вище аналізу лише густини суміші недостатньо, щоб однозначно визначитися з моделлю суміші, яка б пояснювала електрофізичні властивості матеріалу за обраної концентрації компонент (0,53 мас. % ТРГ). Далі обмежимося порівнянням даних по питомій електропровідності лише перших циклів навантаження–розвантаження порошкових матеріалів. При цьому, оскільки максимальна провідність композиту більша на $\cong 10 \%$ за максимальну провідність порошку титану та більше ніж у 3,6 рази перевищує електропровідність ТРГ за його максимальної компактації та у 5,75 разів провідність ТРГ за густини $0,41 \text{ г/см}^3$, яку він має в композиті, тому можна зробити висновок, що досліджуваний матеріал дійсно є композитом, властивості якого відрізняються як від властивостей чистих компонент, так і від усереднених для суміші значень відповідних величин.

Для уточнення моделі композиту було додатково проведено оптичні та електронно-мікроскопічні дослідження. Як можна бачити з рис. 4.4, природньою моделлю досліджуваної нами гетерогенної системи може бути та, в якій простір між частинками Ti, які компактуються і забезпечують відносно стійкий до деформації провідний каркас композиту, заповнено певним чином стисненим провідним порошком ТРГ, що був модифікований під час механічної обробки. В рамках такої моделі зменшення максимального значення питомої електропровідності композиту

за другого та наступних циклів навантаження–розвантаження можна пояснити не лише зменшенням провідності самих частинок титану через стимульоване деформацією зростання у них кількості дефектів, а й додатковим ефектом зменшення кількості прямих контактів між металевими частинками при циклуванні, що супроводжується руйнуванням деяких каналів протікання струму через відносно високопровідний титановий канал, а також зменшенням провідності цього каналу через перетікання вільних носіїв заряду між металевими частинками та вуглецевою складовою композиту.

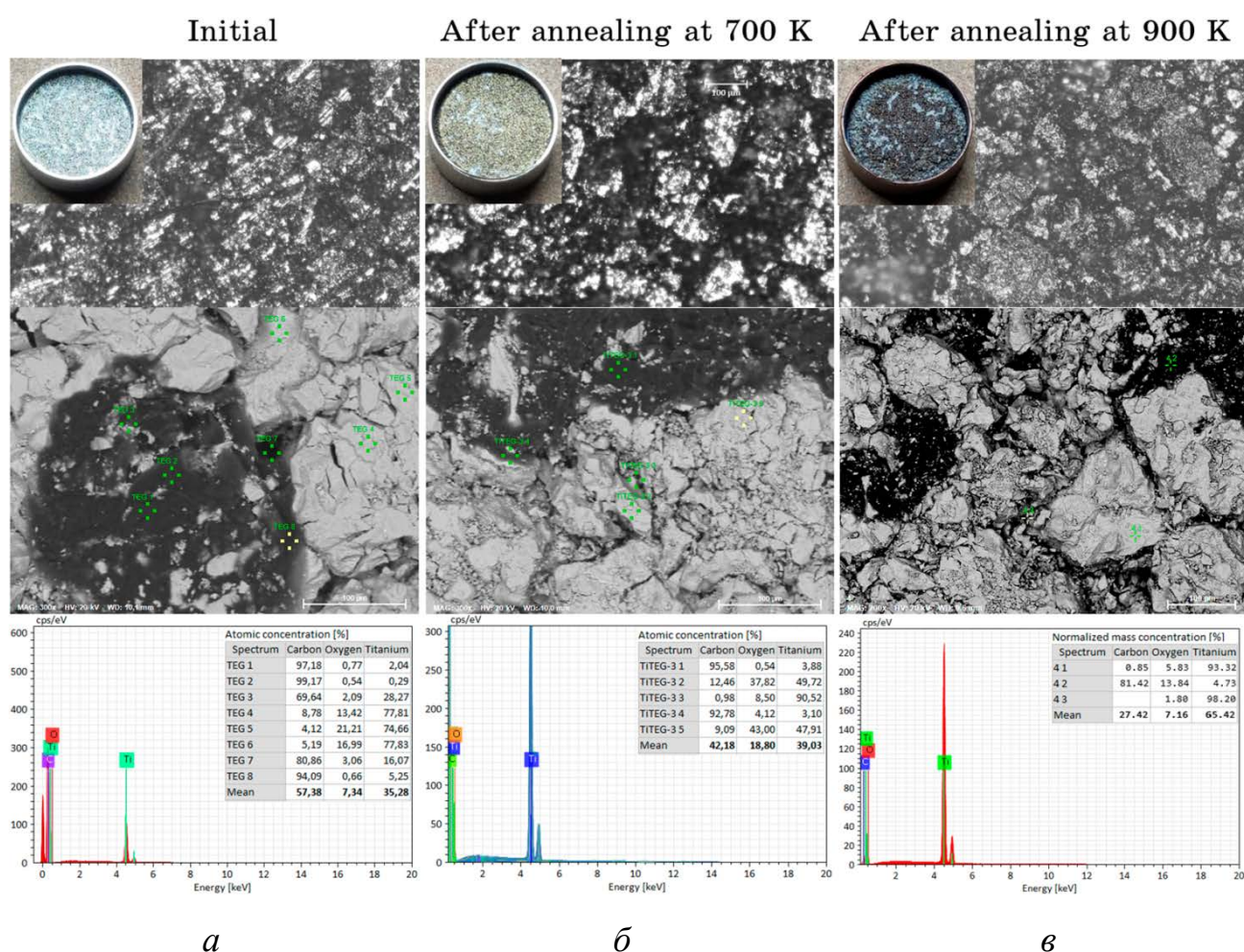


Рис. 4.4 – Оптичні (верхній ряд) та СЕМ (середній ряд) зображення поверхні вихідного композиту гідрогенізований $\text{Ti}+0,53$ мас. % ТРГ після пресування під тиском біля $0,8 \text{ т/см}^2$ у вихідному стані (а) та після відпалів за 700 К (б) та 900 К (в) впродовж 1,5 год, а також відповідні результати EDX аналізу (див. таблиці у нижньому ряді, самі EDX спектри представлено для точок з найбільшими номерами)

Отже, одержаний матеріал представляє собою слабо порувану гетеросистему, одна частина об'єму якої зайнята матричною складовою, а інша — ізольованими одна від одної частинками другої компоненти, які можна у певному наближенні вважати рівновіддаленими включеннями. Оскільки об'ємні частки компонент суміші за величиною порівняні між собою, а рис. 4.4 дозволяє побачити лише поверхню зразка, з якої під час пресування частина ТРГ була видалена прес-формою, то який матеріал відіграє роль матриці, а який роль включень поки що залишається невизначеним. Розглянемо обидва можливі варіанти: і) коли в об'ємі зразка включення у вигляді частинок гідрогенізованого титану (з оксидними оболонками) будуть оточені шарами матричного ТРГ, ii) навпаки, коли області, заповнені ТРГ, будуть оточені металевою матрицею. В обох випадках реальні включення ми в рамках нашої моделі замінимо на включення кубічної форми з відповідними ефективними розмірами, як це робилося при одержанні виразу (2) для узагальненої (питомої) електропровідності [87].

Оскільки формула (2) придатна лише для матеріалів з незначною поруватістю, то в нашому випадку використовувати її краще для зразків, що уже піддані максимальній компактації під час резистометричних досліджень. Якщо в якості матриці обрати ТРГ, то можливі три варіанти розрахунків: 1 — $\vartheta_0 = 0,33$ (вихідне значення), а в якості значень $\sigma_{0,1}$ беруться значення для максимально скомпактованих чистих складових композиту з рис. 3.2, *а* і *б* відповідно; 2 — $\vartheta_0 = 0,041$ (оцінка об'ємної долі ТРГ після перемішування), а $\sigma_{0,1}$ залишаються тими самими; 3 — $\vartheta_0 = 0,041$, але в якості значення σ_1 береться значення для максимально скомпактованого чистого порошку Ті з рис. 3.2, *б*, а $\sigma_0 = 0,57 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ знаходиться з рис. 3.2, *а* для значення густини ТРГ ($0,408 \text{ г/см}^3$), яке відповідає обраному значенню ϑ_0 . У випадку, коли роль матриці відіграє гідрогенізований титан, індекси 0 і 1 у наведених величин міняються місцями.

Питома електропровідність композиту за максимального стиснення, як вже зазначалося раніше, дорівнює $3,28 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. У трьох вищевказаних випадках найближчі до цієї величини значення σ дають розрахунки з матрицею з частинок титану: 1 — 2,2, 2 — 2,91, 3 — $2,88 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ (для порівняння для матриці з ТРГ:

1 — 2,02, 2 — 2,87, 3 — 2,78 ($\text{Ом}\cdot\text{см}$)⁻¹). Це свідчить, по-перше, що, найімовірніше, матричним матеріалом в такій гетеросистемі слід вважати гідрогенізований Ті, а включеннями частинки ТРГ (що узгоджується і з рис. 4.4), а по-друге, що покладені в основу формули (2) припущення [87] щодо несуттєвості впливу контактних явищ та лінійних і точкових дефектів на питому електропровідність гетеросистеми, порушуються у випадку досліджуваної суміші, а відтак вона не підпадає під визначення простої суміші. Отже, це ще один аргумент на користь того, що досліджуваний матеріал є композитом.

У досліджуваній композитній гетеросистемі визначальними стають ефекти, що обумовлені інтерфейсами між частинками однакових та різних складових композиту, деформацією цих частинок (їх дефектним станом), а також розмірами електропровідних кластерів, що утворюють частинки одного та різних типів і які визначають шляхи протікання струму крізь такі системи. Якщо припустити, що домінуючим є ефект перетікання вільних носіїв заряду через інтерфейси між компонентами з різними роботами виходу електронів, тоді за формулою (2) можна оцінити яку б провідність мала, наприклад, вуглецева складова композиту в припущенні, що провідність металевої складової при цьому не змінилася б: $\sigma_1 \cong 17 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. В залежності від того з яким значенням σ_1 порівнювати — випадки 3 або 1, 2, перетіканню зарядів між компонентами відповідає зростання провідності ТРГ за $\vartheta_1 = 0,041$ у 19 або 30 разів. Звісно, в реальній системі діє не один фактор. Проте зміну у десятки разів провідності ТРГ, механічно обробленого до стану багат шарового графену (див. рис. 4.4, *a*), можна легко пояснити в рамках спрощеної моделі, оскільки відомо, що в такій квазі-двовимірній системі рівень Фермі лежить в області квазіщілини на густині електронних станів і навіть незначна зміна електронної концентрації може призводити до значної зміни густини електронних станів на рівні Фермі, що визначає й електропровідність системи. До того ж висока рухливість через близький до діраківського характер таких носіїв заряду також сприяє швидкому зростанню електропровідності графеноподібної системи.

Слід зазначити, що суттєвою може бути і зміна електропровідності композиту за рахунок його металевої складової, для якої зміна електронної концентрації (через перетікання зарядів до ТРГ) може супроводжуватися значною зміною густини електронних станів на рівні Фермі (оскільки E_F лежить в області гострого піку на DOS). Останнє може супроводжуватися значною зміною величини електропровідності металевої складової та композиту в цілому.

Важливо зазначити, що наведені в [77] та розділі 5 дослідження показують, що ефект низькотемпературної термофотоелектронної емісії спостерігається саме на зразку гідрогенізований $Ti + 0,53$ мас. % ТРГ, який попередньо піддавався достатньо тривалому відпалу в концентраторі сонячної енергії, тому однією з задач даного дослідження є дослідження зміни структури та електронних властивостей відповідного композитного матеріалу під час різних термічних обробок, зокрема, у вакуумній печі.

Досліджуваний матеріал відпалювали у вакуумній печі за температур $\cong 700$ та 900 К впродовж $1,5$ год. Після відпалу при $\cong 700$ К на першому циклі навантаження–розвантаження спостерігається (рис. 4.5, а) зменшення густини переходу в провідний стан до $1,68$ г/см³ при значенні питомої електропровідності $\sigma = 1,44 \cdot 10^{-2}$ (Ом·см)⁻¹, яке майже у 15 разів більше, ніж у невідпаленого зразка (рис. 4.3). При подальшому стисканні (до $\rho = 2,732$ г/см³) спостерігається порівняно плавне зростання електропровідності до максимального значення $\sigma = 13,35$ (Ом·см)⁻¹, що у 4 рази більше, ніж у вихідного зразка.

Після відпалу при $\cong 900$ К (рис. 4.5, б) густина переходу в провідний стан ще зменшується: до $0,96$ г/см³ при значенні питомої електропровідності $\sigma = 5,75 \cdot 10^{-4}$ (Ом·см)⁻¹. Наступне стискання (до $\rho = 1,42$ г/см³) призводить до різкого зростання електропровідності до максимального значення $\sigma = 8,56$ (Ом·см)⁻¹, що у $2,6$ рази більше, ніж у вихідного зразка, але на 36 % менше, ніж у зразка, відпаленого у вакуумній печі за $\cong 700$ К. Останнє свідчить про певну деградацію композитного матеріалу за тривалого високотемпературного (вище температури початку деструкції ТРГ) вакуумного відпалу. Крім того, як можна бачити з рис. 4.4, з підвищенням температури вакуумного відпалу відбувається певна зміна розміру

частинок гідрогенізованого титану, але без суттєвої зміни морфології та структури їх поверхні, як це має місце за відпалу концентрованим сонячним світлом (див. розділ 5), коли на поверхні частинок титану утворюється тонкий шар вуглецю з бурулькоподібними наростами [8]. Отже вакуумний відпал не забезпечує необхідних для використання у ТЕП властивостей поверхні композиту, але дозволяє краще зрозуміти процеси, що відбуваються при утворенні композиту та за різних термічних впливів на нього.

Для відпалених зразків у порошковому стані (рис. 4.5), так само, як і для вихідного зразка (рис. 4.3), починаючи з першого циклу навантаження–розвантаження характерною є майже повна відсутність пружної складової на залежності питомої електропровідності від густини. Тобто, після першого ущільнення порошкового матеріалу, форма зразка практично не відновлюється, а одержаний слабо спресований матеріал починає поводити себе під час наступного циклу навантаження–розвантаження як пружне майже нестискуване середовище, досягаючи дещо нижчих максимальних значень питомої електропровідності: для відпалу за 700 К — $6,36 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$, а за 900 К — $6,26 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. Ці значення досягаються для відпалу при 700 К за дещо більшої густини у $2,77 \text{ г/см}^3$, порівняно з першим циклом навантаження–розвантаження, а при 900 К — за того ж значення густини у $1,42 \text{ г/см}^3$. Зі зростанням температури відпалу від кімнатної температури (відпал відсутній) до 900 К ті ж значення електропровідності досягаються за менших густин порошкового композиту та у меншому діапазоні значень ρ . Зменшення густини композитів після відпалу (табл. 4.2) та діапазону її зміни на рис. 4.5 можна пояснити процесами деструкції ТРГ, зміною розмірів частинок металу (див. рис. 4.4), а також частковим розшаруванням порошкового матеріалу під час вакуумного відпалу, що призводить до зростання об’ємної долі ТРГ (через його розпушення) у композиті. Зменшення максимальних значень питомої електропровідності відпалених порошкових зразків на другому циклі навантаження–розвантаження можна пояснити кращим заповненням терморозширеним графітом порожнин між частинками титану під час ущільнення матеріалу впродовж обох

циклів навантаження–розвантаження, тобто зменшенням числа контактів між частинками металу.

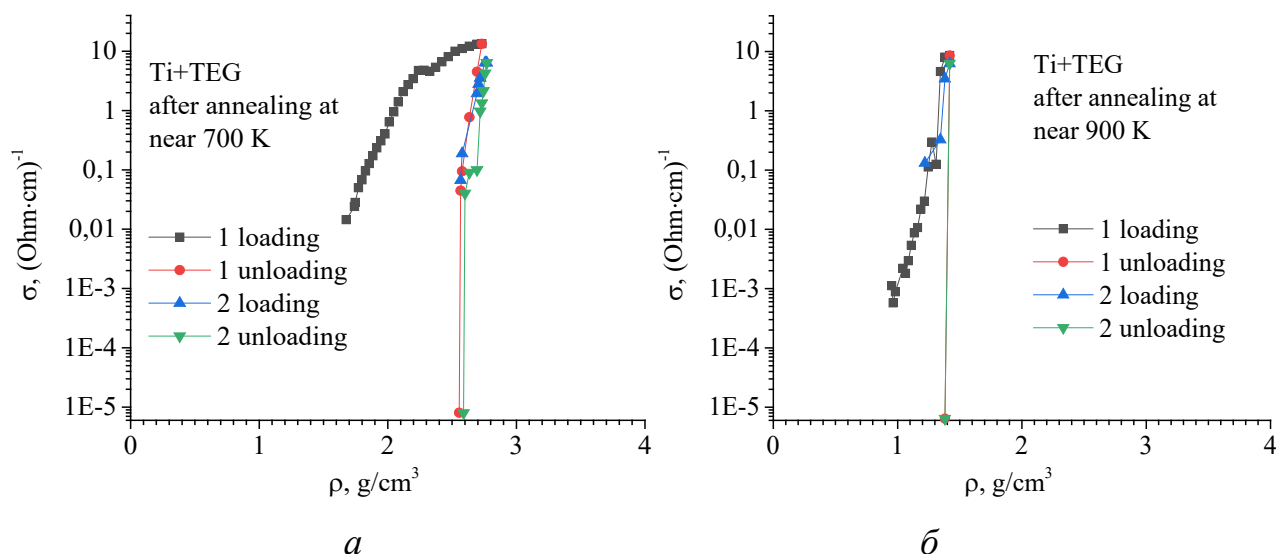


Рис. 4.5 – Залежності питомої електропровідності композиту Ti+0,53 мас. % ТРГ від густини після відпалу у вакуумній печі впродовж 1,5 год за температур біля 700 К (а) та 900 К (б) для двох циклів навантаження–розвантаження

Таблиця 4.2. Електрофізичні характеристики композитних зразків Ti+0,53 мас. % ТРГ до та після відпалів впродовж 1,5 год за різних температур у вакуумній печі (дані резистометрії наведено для першого циклу навантаження–розвантаження).

Температура відпалу, К	$\rho_{\text{кр}}, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{ркр}}, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	$\rho_{\text{σмакс}}, \text{г/см}^3$	$\sigma_{\text{макс}}, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$
Невідпалений	2,52	0,001	3,39	3,28
700	1,67	0,014	2,73	13,35
900	0,95	0,001	1,41	8,56

Більші, порівняно з вихідним (невідпаленим) станом, максимальні значення σ на рис. 4.5 (див. також значення $\sigma_{\text{макс}}$ в табл. 4.2) обумовлені відпалом газових домішок та зміною хімічного складу поверхні частинок металу. Останні зміни під час тривалого вакуумного відпалу пов'язані з виходом на поверхню частинок металу гідрогену, який міститься в гідрогенізованому титані, та частковим відновленням ним оксиду титану в оксидних оболонках частинок. Зменшення товщини оксидного шару відображається на даних EDX аналізу, як зменшення зі

зростанням температури відпалу концентрації кисню на поверхні металевих частинок (див. у таблицях на рис. 4.4 дані для точок з максимальним вмістом титану). Зазначимо, що за більшого набору температур відпалу резистометричні дослідження дозволяють також одержати інформацію щодо товщини оксидного шару та коефіцієнту дифузії домішок у частинках металу [88]. Крім того, з таблиці 4.2 видно, що за температури відпалу у 900 К значення $\sigma_{\text{макс}}$ зменшується порівняно з випадком відпалу за 700 К, що також спричинено додатковою деструкцією ТРГ і самого композитного матеріалу. Пов'язане з деструкцією композиту зменшення його густини підтверджують й зміни в залежності від температури вакуумного відпалу значень густини $\rho_{\text{кр}}$ порошкового матеріалу та електропровідності $\sigma_{\text{ркр}}$ (табл. 4.2), які відповідають початку протікання струму крізь композит. Перенос зарядів між частинками ТРГ і металу також може призводити до додаткового розпушення ТРГ внаслідок кулонівського відштовхування між однойменно зарядженими частинками.

4.3 Температурні залежності електропровідності вихідного композиту гідрогенізований титан-ТРГ

Додаткову інформацію про композитний матеріал можна одержати з аналізу температурних залежностей питомої електропровідності самого композиту та його чистих компонент. Для попередньо невідпалених зразків нагрівання і охолодження здійснювалися двічі; діапазон досліджених температур складав приблизно 280–835 К. З рисунку 4.6 видно, що усі представлені залежності майже на усіх їх ділянках демонструють зростання питомої електропровідності зі збільшенням температури. Тобто, як чисті компоненти, так і сам композит, переважно демонструють напівпровідникову температурну залежність питомої електропровідності, яка має активаційний характер. Одночасно в матеріалі може існувати кілька типів носіїв заряду, які можуть бути активовані при підвищенні температури. Кожний з них характеризується власною енергією активації E_g . Для кожного діапазону температури, для якого $k_B T \sim E_g$, енергія активації визначає експоненційну залежність питомої електропровідності: $\sigma(T) \approx \sigma_0 \exp(-E_g/(k_B T))$. Для напівпровідника $E_g = E_b/2$, де E_b — ширина енергетичної щілини, що відділяє відповідні електронні

(діркові) стани від зони провідності (валентної зони). Такий вид залежності $\sigma(T)$ підтверджує, зокрема, оксидну оболонкову модель частинок гідрогенізованого титану та напівметалічний характер вуглецевої складової.

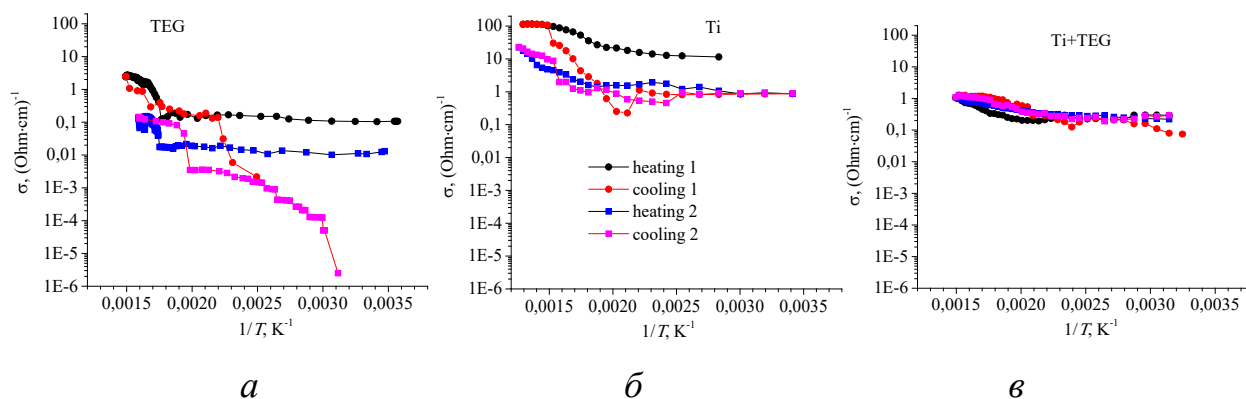


Рис. 4.6 – Температурні залежності питомої електропровідності вихідних порошків чистих компонент (*а, б*) та їх суміші (*в*) за двох циклів нагрівання-охолодження

Побудувавши для невідпаленого у вакуумній печі композиту залежність питомої електропровідності в логарифмічному масштабі від оберненої температури, можна побачити (рис. 4.7), що процесам термічної активації кожного типу носіїв заряду відповідає своя лінійна ділянка функції $\sigma(1/T)$, тангенс кута нахилу якої є прямо пропорційним енергії активації E_g . При цьому на усіх залежностях за відносно низьких температур спостерігаються малі нахили лінійних ділянок функції $\sigma(1/T)$, а за більших температур нахили зростають, що свідчить про термічне збудження спочатку носіїв заряду з низькоенергетичних рівнів, а потім носіїв заряду, які мають долати дещо більші енергетичні бар'єри (див. табл. 4.3). При подальшому зростанні температури електрони з більшості домішкових енергетичних рівнів збуджуються та поповнюють популяцію зонних електронів. Для останніх починає зростати роль теплового розсіяння носіїв заряду, що обумовлює вихід значень питомої електропровідності на насичення з тенденцією до переходу до металічної температурної залежності.

У вихідних компонентах носії заряду з низькою ($< 0,1$ eV) енергією активації, найімовірніше, пов'язані зі збудженням носіїв заряду з домішкових рівнів в

оксидній оболонці титанових частинок (кисневі вакансії виступають донорами [89]) та з нижньої частини π зони графенових шарів ТРГ у верхню (тобто в область енергій над рівнем Фермі, положення якого у частинках ТРГ визначається товщиною і ступенем деформованості їх графенових шарів, типом та кількістю адсорбатів на них тощо). Такою ж залишається природа цих носіїв заряду і у композиті. Хоча, через відмінності процесів, що протікають у композиті під час нагрівання та охолодження, за обох циклів нагрівання–охолодження, на ділянках охолодження за низьких температур спостерігається перехід при зменшенні температури від напівпровідникового типу температурної залежності питомої електропровідності композиту до металевого.

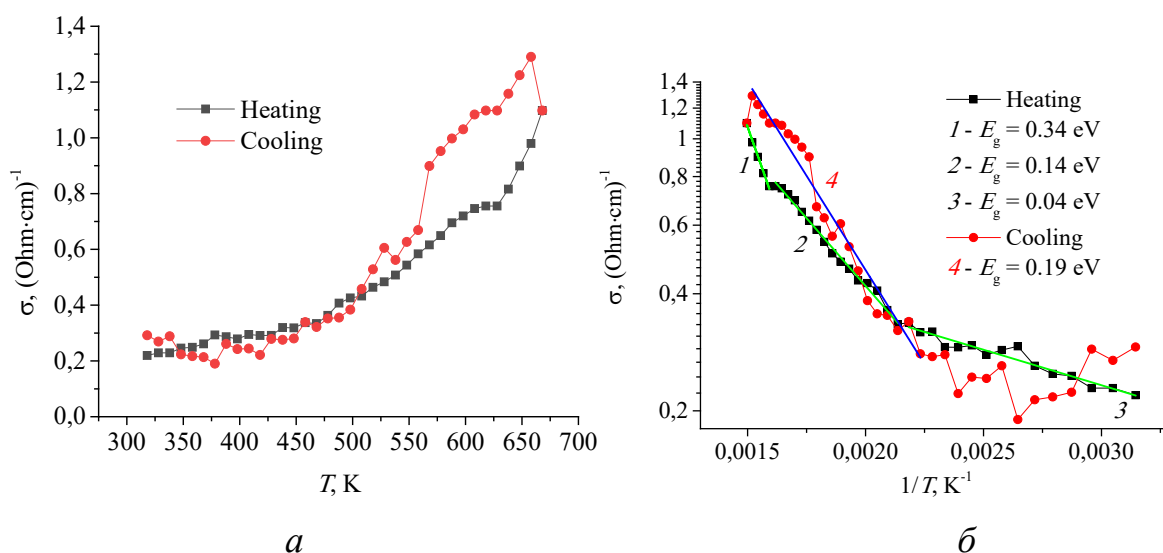


Рис. 4.7 – Температурна залежність питомої електропровідності вихідного композиту $\text{Ti}+0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$ на другому циклі нагрівання-охолодження в лінійному (в залежності від T) (*a*) та логарифмічному (в залежності від $1/T$) (*б*) масштабах. Також наведено енергії активації носіїв заряду на позначених цифрами ділянках температурних залежностей

За більших температур спостерігаються дещо більші (до 0,19 eV) значення енергії активації, які відповідають, ймовірно, збудженню низькоенергетичних поляронних станів в оксидних оболонках частинок титану [89]. Активації ж власних носіїв зарядів в оксиді титану практично немає, оскільки для них ширина забороненої зони складає недосяжні за термічних збуджень 3,05 eV.

Механічна обробка суміші збільшує кількість дефектів та призводить до зменшення енергії активації. Зазначимо, що α -фаза титану характеризується особливостями електронної структури, завдяки яким цей метал включений до переліку потенційних топологічних матеріалів [90]. За ще більших температур навіть «чистий» титан може демонструвати зростання електропровідності зі збільшенням температури, що пояснюється в роботі [91], наявністю у нього, як у перехідного металу, кількох енергетичних зон з суттєво різними ефективними масами (s - p і d) електронів та можливістю їх міжзонних переходів. При цьому для сильно локалізованих d -електронів приймається фактично напівпровідникова температурна залежність їх концентрації поблизу рівня Фермі з деяким значенням енергії активації ($E_g \sim 0,2\text{--}0,5$ eV) переходів електронів зі станів у d -зоні в стани s - p -зони (в термінах роботи [91] зі станів другої зони Бріллюена в зону провідності) (пор. з табл. 4.3).

Таблиця 4.3. Енергії активації E_g носіїв заряду у вихідних (до відпалу у вакуумі) зразках порошкових чистих компонент та самого композиту Ti+0,53 мас. % ТРГ, визначені з температурних залежностей питомої електропровідності на двох циклах нагрівання–охолодження (див. рис. 4.7).

		Енергія активації, eV								
Матеріал		ТРГ			Ti			Ti+ТРГ		
Тип носіїв		1	2	3	1	2	3	1	2	3
Цикл 1	Нагрів	0,44	–	0,04	0,47	–	0,08	0,32	–	0,06
	Охолодження	0,42	0,28	–	0,64	–	0,09	–	0,19	–
Цикл 2	Нагрів	0,4	–	0,03	0,57		0,04	0,34	0,14	0,04
	Охолодження	–	0,23	–	0,41	–	0,07	–	0,19	–

На рис. 4.6 усі графіки наведено в одному масштабі і можна безпосередньо бачити відмінності в абсолютних значеннях питомої електропровідності чистих компонент суміші та самого композиту до вакуумного відпалу. Характерні ж нахили

окремих ділянок залежності $\sigma(1/T)$ можна побачити на рис. 4.7, б у логарифмічному масштабі, на якому також наведено відповідні енергії активації тих чи інших носіїв заряду, обумовлені ширинами відповідних заборонених зон або енергіями міжзонних переходів.

Звертає на себе увагу суттєве зменшення абсолютних значень електропровідності чистих вихідних компонент композиту на другому циклі нагрівання–охолодження, у порівнянні з першим циклом. Це можна пояснити доволі високими температурами проведення наших досліджень та змінами за цих температур хімічного складу та дефектності матеріалів. Так, впродовж першого циклу нагрівання–охолодження з ТРГ видаляється значна кількість адсорбованих газів, через що у ньому зменшується кількість вільних носіїв заряду і рівень Фермі зсувається ближче до мінімального значення на енергетичній залежності густини електронних станів графіту, що призводить до зменшення кількості електронів в околі рівня Фермі, а відтак й електропровідності. Вже сама наявність такої квазіщілини в енергетичному спектрі графіту є причиною його відносно низької провідності в області температур від кімнатної до 1300 К. Перше ж нагрівання на повітрі порошку гідрогенізованого титану до температур біля 500 К приводить до початку розкладання гідриду титану та часткового відновлення дифундуючим з об'єму до поверхні гідрогеном оксидних оболонок частинок металу. Це проявляється у більш швидкому зростанні електропровідності за відповідних температур. Однак поруч з процесом відновлення оксиду при зростанні температури пришвидшується й зворотній процес — окислення (експеримент проходив на повітрі). Коли ці процеси за температур ≥ 700 К компенсують один одного, тоді залежність $\sigma(1/T)$ виходить майже на полицю.

Під час охолодження порошку за температур ≤ 700 К виділення гідрогену в зразку суттєво уповільнюється, а процес окислення залишається ще доволі інтенсивним (концентрація кисню завдяки атмосферному повітрю не зменшується з часом), тому зростає товщина оксидної оболонки металевих частинок і провідність зразка спадає до значень, з яких починається другий цикл нагрівання–охолодження. При цьому зразок, збіднілий на гідроген, вже не повертається до попередніх високих

значень електропровідності — нове максимальне значення його провідності буде у кілька разів меншим. На другому циклі крізь більш товсту оксидну оболонку за відносно малий час перебування за високих температур атоми гідрогену не встигають дійти до поверхні і покинути частинку, забравши з собою атоми кисню, і тому різкої зміни провідності при охолодженні не спостерігається.

При цьому природа як домішкових, так і «зонних» вільних носіїв заряду в розглядуваних чистих матеріалах залишається незмінною. Тому нахили залежностей $\sigma(1/T)$ для різних циклів нагрівання–охолодження також залишаються майже незмінними, як і величини енергій активації, що їх визначають. Від циклу до циклу нагрівання–охолодження зменшується лише заселеність домішкових рівнів та/або зростає товщина напівпровідникового шару, що і призводить до опускання кривих $\sigma(1/T)$ в область менших значень електропровідності.

На графіку залежності питомої електропровідності вихідного порошку композиту гідрогенізований $Ti + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$ від оберненої температури (рис. 4.6, в) спостерігається переважно зростання $\sigma(1/T)$ при збільшенні T , за виключенням першого нагрівання та другого охолодження, коли за низьких температур спостерігається зменшення електропровідності при нагріванні зразка.

Порівняно з аналогічними залежностями $\sigma(1/T)$ (в логарифмічному масштабі) для вихідних чистих компонент, залежність $\sigma(1/T)$ для невідпаленого композитного зразка майже не залежить від номера циклу та ділянки нагрівання або охолодження. Це може означати, що в композитному матеріалі процеси, які визначали особливості поведінки його чистих компонент на різних стадіях нагрівання та охолодження або пригнічені, або скомпенсовані, або і те, і інше разом. Ймовірним є сценарій, коли у композиті при нагріванні починається дегазація ТРГ, але обумовлений зміною електронної концентрації зсув рівня Фермі призводить до перетікання вільних носіїв заряду через інтерфейси між ТРГ і Ti . Якщо при цьому в гідрогенізованому Ti змінюється електронна концентрація, то це може ускладнити процес відновлення гідрогеном оксидних оболонок металевих частинок. Таким чином, ТРГ компенсує зміну електронної концентрації внаслідок десорбції газів за рахунок перетікання заряду з частинок титану, що в останньому блокує значні зміни хімічного складу

поверхні порошків. Отже, при нагріванні й охолодженні досліджуваного композиту на його кінетичних властивостях не будуть гостро відчуватися структурні зміни інтерфейсів між окремими його складовими та зміни електронної будови самих компонент композиту. Така термічна стабільність композиту (до відпалу у вакуумній печі) дозволяє за залежностями $\sigma(1/T)$ відслідкувати у більш-менш чистому вигляді механізми активації носіїв заряду в ньому.

За нагрівання та охолодження вихідного композиту $Ti+0,53$ мас. % ТРГ температурна залежність питомої електропровідності на ділянках її напівпровідникової поведінки має експоненційний характер із зломом при 620 К (див. рис. 4.6, *в* та 4.7). При цьому на кривих $\sigma(1/T)$ спостерігається невелике, порівняно з аналогічними кривими для чистих компонент, розходження між ділянками нагрівання та охолодження: за високих температур залежність $\sigma(1/T)$ на ділянці охолодження проходить вище, ніж на ділянці нагрівання. Крім того, можна бачити, що за другого нагрівання $\sigma(1/T)$ проходить переважно вище, ніж за першого, а на етапі охолодження спостерігається протилежна поведінка.

На рис. 4.7, *а* представлено залежність $\sigma(T)$ композиту на другому циклі нагрівання–охолодження, а на рис. 4.7, *б* показано відповідні ділянки залежності $\sigma(1/T)$. На активацію нових процесів збудження квазічастинок, що здатні переносити електричний заряд, вказують злами на залежності $\sigma(1/T)$. Видно, що теплової енергії kT на ділянці (3) вистачає для активації лише носіїв заряду з малою енергією $E_g = 0,04$ еВ, яка може відповідати збудженню електронів у вільні стани π зони ТРГ через точку (або енергетичну квазіщілину дуже малої ширини) з нульовою густиною електронних станів в енергетичному спектрі електронів напівметалічного ТРГ. За більших температур (ділянки (2) і (4)) починають збуджуватися домішкові рівні з $E_g = 0,14\text{--}0,19$ еВ (наприклад, енергія зв'язку донорного електрона $E = 13,6(m^*/m_0)/\varepsilon^2 \cong 0,02\text{--}0,09$ еВ, де ефективна маса електрону $m^* = 1,1\text{--}4,3m_0$, відносна діелектрична проникність $\varepsilon \cong 80$, m_0 — маса спокою електрона [88; 92; 93]).

Ще більші температури включають у кінетичні явища «власні» носії заряду. Однак їх енергія, що складає $\cong 0,34$ еВ (ділянка (1)), відповідає лише збудженню *d*-

електронів в Ti [91], для активації ж власних електронних станів оксиду Ti потрібно було б подолати на порядок більшу енергетичну квазіщільну.

4.4 Температурні залежності електропровідності композиту гідрогенізований титан-ТРГ після відпалу у вакуумній печі

Температурні залежності питомої електропровідності також досліджувалися для композиту Ti+0,53 мас. % ТРГ з вмістом в титані водню у 2,74 мас. %, коли зразок попередньо піддавався відпалу впродовж 1,5 год у вакуумній печі за температур $\cong 700$ і 900 К. Графіки залежності електропровідності від температури представлено на рис. 4.8–4.11 для 3-х ступенів стиснення кожного з порошкових зразків та у табл. 4.4.

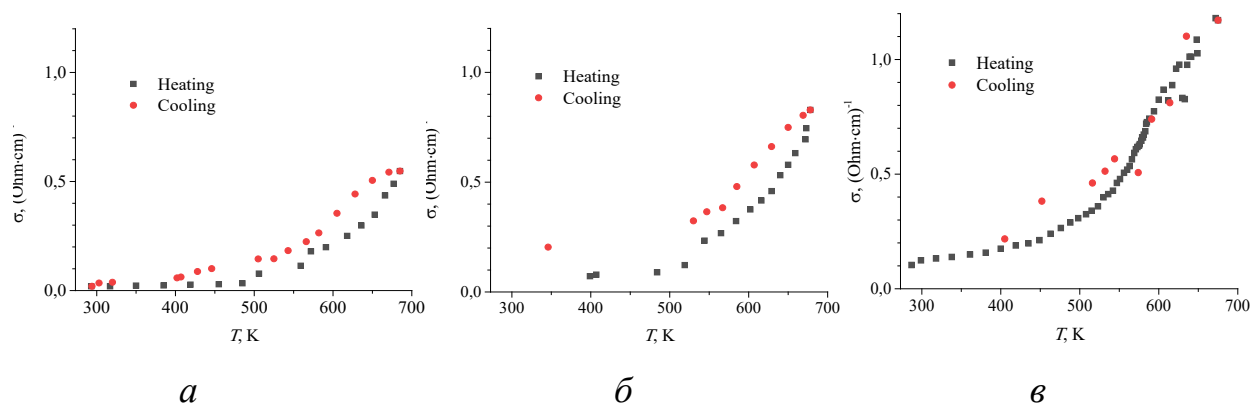


Рис. 4.8 – Температурні залежності питомої електропровідності композитного матеріалу Ti+0,53 мас. % ТРГ після попереднього відпалу у вакуумі за температури $\cong 700$ К для різних ступенів стиснення, що визначаються густиною матеріалу ρ : 1.60 г/см³ (а), 1.63 г/см³ (б), 1.65 г/см³ (в)

Як і для невідпаленого композиту Ti + 0,53 мас. % ТРГ температурні залежності питомої електропровідності за нагрівання та охолодження для відпалених за $\cong 700$ і 900 К зразків мають переважно напівпровідниковий (експоненційний) характер із перегином в околі 500 (рис. 4.9) та 550 К (рис. 4.11) відповідно. При цьому на кривих $\sigma(T)$ після відпалу при $\cong 700$ К (рис. 4.8) спостерігається певне розходження між ділянками нагрівання та охолодження, а саме, залежності $\sigma(T)$ на ділянках охолодження проходять здебільшого вище, ніж на

ділянках нагрівання, але їх нахил (див. рис. 4.9, *a*) змінюється дуже слабо. Також можна бачити, що з кожним наступним (другим і третім) циклом нагрівання–охолодження, які також супроводжуються послідовним стисканням матеріалу за допомогою поршня, залежності $\sigma(T)$ проходять все вище і вище. Вищеописані ефекти є подібними до тих, які спостерігалися на невідпаленому зразку композита, але зараз вони суттєво підсилені як додатковим стисканням, так і попереднім відпалом, який видалив з вуглецевої складової значну кількість домішок, а з титанових частинок певну кількість гідрогену, під час чого зменшилась середня товщина оксидного шару. Тобто у відпаленому зразку ефект компенсації зміни провідності різних компонент композиту є значно менше вираженим. При цьому найменш скомпактований порошок після відпалу у вакуумній печі (перше нагрівання при зйомці залежності $\sigma(T)$) показав значення провідності $y \cong 2$ рази менші, ніж у невідпаленого зразка, а найбільш скомпактований порошок (третє нагрівання при одержанні $\sigma(T)$) показав значення провідності $y \cong 2$ рази більші, ніж у невідпаленого зразка.

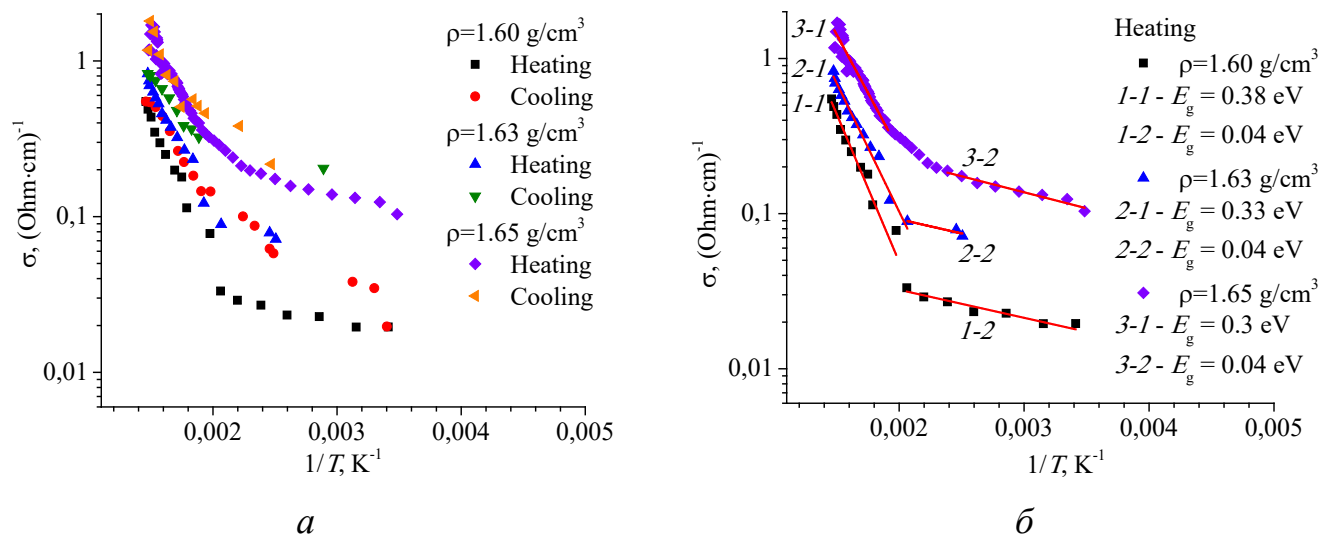


Рис. 4.9 – Температурні залежності питомої електропровідності композитного матеріалу Ti+0,53 мас. % ТРГ після попереднього відпалу у вакуумі за температури $\cong 700 \text{ K}$ в логарифмічному масштабі та в залежності від $1/T$ для різних ступенів стиснення: *a* — етапи нагрівання та охолодження, *б* — енергії активації вільних носіїв заряду на етапі нагрівання

Таблиця 4.4. Енергії активації E_g носіїв заряду у композитних зразках Ti+0,53 мас. % ТРГ після відпалу у вакуумі впродовж 1,5 год за різних температур, визначені з температурних залежностей питомої електропровідності (див. рис. 4.9 і 4.11) на трьох циклах нагрівання–охолодження за трьох різних ступенів стиснення.

Ti+ТРГ		Енергія активації, eВ			
		Відпал при 700 К		Відпал при 900 К	
Тип носіїв		1	2	1	2
Цикл 1	Нагрів	0,38	0,04	0,1	0,07
	Охолодження	0,25	0,06	0,2	0,04
Цикл 2	Нагрів	0,33	0,04	0,3	0,06
	Охолодження	0,21	0,04	0,26	0,11
Цикл 3	Нагрів	0,3	0,04	0,3	0,08
	Охолодження	0,27	0,1	0,39	0,09

Електронні ж властивості композитного матеріалу зразка, відпаленого у вакуумній печі, які визначаються за температурними залежностями електропровідності, зберігаються тими самими, що й для невідпаленого зразка. Так, з фітування графіків залежності електропровідності від температури випливає, що значення енергій активації вільних носіїв заряду в обох випадках практично збігаються (рис. 4.7 і 4.9). Однак рис. 4.9 дозволяє додатково простежити ще й закономірності зростання зі збільшенням густини матеріалу його питомої електропровідності за усіх досліджених температур, що цілком узгоджується з вищеописаними резистометричними дослідженнями (рис. 4.3, 4.5). При цьому чітко простежується зменшення при стисканні енергії активації міжзонних переходів у титані (див. значення E_g для ділянок залежностей $\sigma(1/T)$ 1-1, 2-1, 3-1 на рис. 4.9, б) та практична незмінність енергетичних щілин для домішкових рівнів (див. значення E_g для ділянок залежностей $\sigma(1/T)$ 1-2, 2-2, 3-2, табл. 4.4).

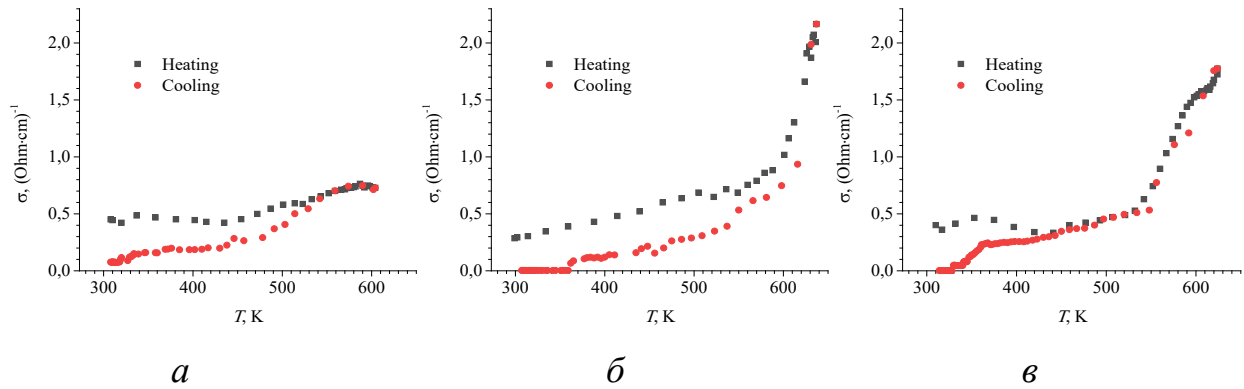


Рис. 4.10 – Температурні залежності питомої електропровідності

композитного матеріалу Ti+0,53 мас. % ТРГ після попереднього відпалу у вакуумі за температури $\cong 900$ К для різних ступенів стиснення, що визначаються густиною матеріалу ρ : 1.47 г/см³ (а), 1.50 г/см³ (б), 1.58 г/см³ (в)

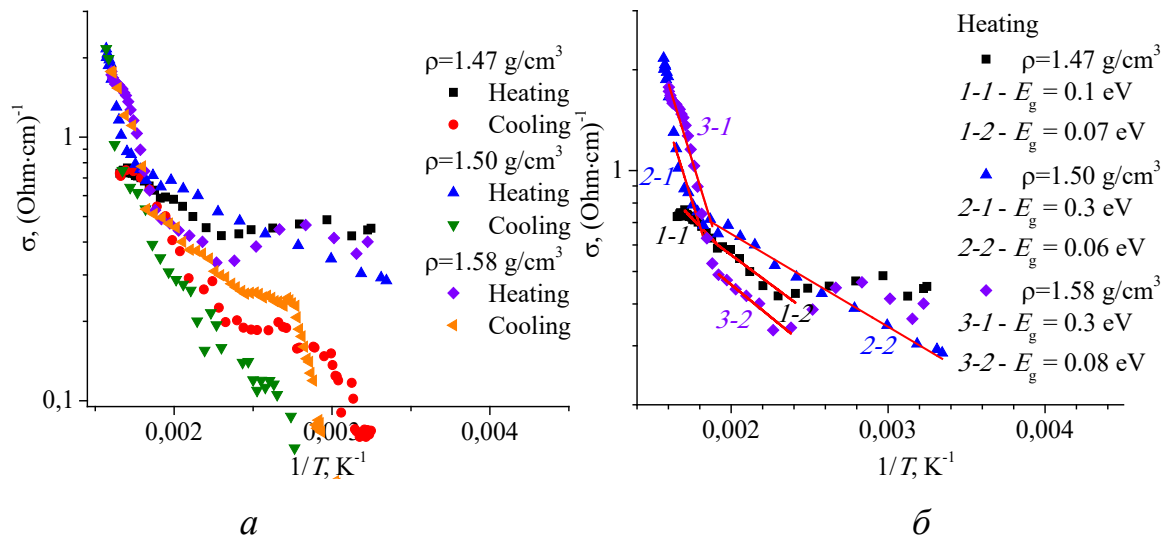


Рис. 4.11 – Температурні залежності питомої електропровідності

композитного матеріалу Ti+0,53 мас. % ТРГ після попереднього відпалу у вакуумі за температури $\cong 900$ К в логарифмічному масштабі та в залежності від $1/T$ для різних ступенів стиснення: а — етапи нагрівання та охолодження, б — енергії активації вільних носіїв заряду на етапі нагрівання

Це, по-перше, свідчить про різну природу відповідних енергій активації, а по-друге, доводить, що при стисканні композиту змінюються не лише його структурні характеристики (що ми намагалися дослідити за допомогою формули (2)), а й його електронна будова (переважно заповненість різних зон обох компонент композиту).

Отже, описані вище механізми впливу відповідних інтерфейсів між компонентами композитного матеріалу, зокрема, перенос заряду через них, одержують експериментальне підтвердження.

Висновки до розділу 4

1. Оброблення пресуванням систем гідрогенізований Ti–ВНТ з перехідними (в околі перколяційного переходу) 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 дефектності, форми та будови інтерфейсів між компонентами композиту, наприклад, через налипання ВНТ на частинки металу, що при наступному подрібненні та навантаженні матеріалу приводить до зменшення прямих контактів між частинками металу та до зростання контактів між ВНТ з підвищеною концентрацією вільних носіїв заряду завдяки їх перетіканню через численні і щільні контакти між багатошаровими нанотрубками і металом.
2. Порівнянням експериментальних (резистометричних) та теоретичних значень електропровідності показано, що суміш порошків гідрогенізованого Ti + 0,53 мас. % ТРГ, для якої спостерігається низькотемпературна фототермоелектронна емісія (див. розділ 5), є композитом, електрофізичні властивості якого суттєво відрізняються від таких для простої суміші та для її чистих компонент. Одержано експериментальне підтвердження того, що причиною утворення композиту є вагома роль інтерфейсів між його складовими частинами та запропоновано ймовірний механізм їх впливу через перерозподіл між компонентами вільних носіїв заряду.
3. Встановлено, що попередня механічна обробка суміші Ti+ТРГ суттєво змінює структурний стан саме вуглецевої складової композиту, яка стає більш однорідною та менш пухкою порівняно з чистим ТРГ. Показано, що за максимального використаного на експерименті стискання композиту його вуглецева складова ущільнюється лише у 2 рази порівняно з вихідним (до

механічної обробки) станом ТРГ, у той час як чистий ТРГ може ущільнюватися більше ніж у 10 разів.

4. Показано, що композит $\text{Ti} + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$ можна представити як гетерогенну матричну систему, в якій роль матриці відіграє Ti , а частинки ТРГ виконують роль включень. При цьому встановлено, що для адекватного опису експериментальних даних слід вийти за рамки обмежень використовуваної в роботі теорії узагальненої провідності таких систем і припустити збільшення питомої електропровідності вуглецевої складової композиту у 19–30 разів порівняно з чистим ТРГ, що може відбуватися завдяки переносу зарядів між компонентами та особливостям електронної структури графеноподібних матеріалів та гідрогенізованого титану.
5. Показано, що короткотермінове нагрівання в діапазоні 280–835 К приводить до суттєвих і необоротних змін структури та електронних властивостей кожної окремої складової композиту $\text{Ti} + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$. Проте у складі композиту його компоненти під час такого нагрівання не демонструють значних необоротних змін в температурній поведінці електропровідності, оскільки структура та електрофізичні властивості композиту є результатом одночасної дії багатьох стимульованих підвищеною температурою процесів, а саме, десорбції домішок із ТРГ, дегідрування Ti та дифузії гідрогену з відновленням ним оксиду Ti на поверхні металевих частинок та швидкого окислення Ti під час дослідів на повітрі, переносу зарядів між складовими композиту тощо. Результатом їх спільної дії є стабілізація електрофізичних властивостей композитного матеріалу під дією температури.
6. Встановлено, що попередній відпал композитного матеріалу $\text{Ti} + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$ впродовж 1,5 год у вакуумній печі за температури біля 700 К приводить до видалення домішок з ТРГ та виділення гідрогену з частинок Ti , через що в останніх зменшується товщина оксидного шару, все це порушує баланс зазначених вище процесів і приводить до втрати композитом термічної стабільності його електрофізичних властивостей. Аналогічний відпал за $\cong 900 \text{ К}$ приводить до деградації композитного матеріалу через початок

деструкції ТРГ, що відображається у зменшенні питомої електропровідності зразка. Крім того, з підвищенням температури вакуумного відпалу відбувається зміна розмірів частинок гідрогенізованого титану, але без суттєвої зміни морфології та структури поверхні зразка, як це має місце за відпалу концентрованим сонячним світлом, коли на поверхні частинок титану утворювався тонкий шар вуглецю з бурулькоподібними наростами. Проте вакуумний відпал дозволяє краще зрозуміти процеси, що відбуваються при утворенні композиту та за різних термічних впливів на нього.

7. За результатами аналізу температурних залежностей питомої електропровідності встановлено їх напівпровідниковий характер, а також енергії активації електрокінетичних явищ у досліджуваному матеріалі до та після його тривалого відпалу у вакуумі, які мають подвійну природу: за малих температур вимірювання електропровідності переважає збудження вільних носіїв заряду з домішкових рівнів, а за вищих температур відбувається активація міжзонних переходів у перехідному металі.
8. Аналіз залежності енергій активації від ступеня стиснення досліджуваного матеріалу після тривалого відпалу у вакуумі за температури біля 700 К вперше продемонстрував електронну природу утворення композиту та надав опосередковане експериментальне підтвердження важливості ролі інтерфейсів між різними складовими композиту та переносу зарядів через них, що важливо для створення емітерів електронів із структурою та електронними властивостями, які можуть змінити внески від різних механізмів емісії, наприклад, збільшать внесок від автоелектронної емісії на катодах ФТЕП.

РОЗДІЛ 5 РОБОТА ВИХОДУ КОМПОЗИТУ ГІДРОГЕНІЗОВАНИЙ ТИТАН-ТРГ ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В ЯКОСТІ «ХОЛОДНОГО» КАТОДУ ФОТОТЕРМОЕМІСІЙНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА (ФТЕП)

5.1 Зміна роботи виходу при утворенні композиту

Лезоподібні графенові шари з великим аспектним співвідношенням дозволяють збільшувати навколо себе напруженість електричного поля і цим полегшують використання ефекту Шотткі для збільшення внеску автоелектронної емісії від катодів як у польових емісійних пристроях, так і в термофотоемісійних перетворювачах енергії. Комбінація цих та багатьох інших ефектів (наприклад, ефекту формування популяцій «гарячих» електронів) дозволяє ще більше зменшувати затрати енергії на підтримання емісії та забезпечувати підвищення ефективності перетворення енергії. При цьому зростають як структурна складність таких матеріалів, так і складність процесів їх одержання.

Було запропоновано та досліджено метод синтезу вуглецевих наноструктур за допомогою концентрованого сонячного випромінення. Ідея методу полягає у «самозбірці» матеріалу катоду ТЕП відразу у вакуумній камері вже після її установки у сонячний колектор. Вихідними речовинами є порошки гідрогенізованого титану та ТРГ або ВНТ, які попередньо піддаються тривалому (8 годин) механічному змішуванню. Далі одержана суміш запресовується у сталеві форми, які встановлюються в ТЕП в якості катоду. Після відпалу на сонці впродовж 1,5 год (до повної дегазації зразка) поверхня катоду суттєво модифікується. По-перше, вона зазнає змін у перші секунди за рахунок швидкої деструкції ТРГ або ВНТ (через їх велику поглинальну здатність) та осідання залишків ВНС на більш холодних частинках металу (зі значною відбивальною здатністю). По-друге, завдяки тривалій дифузії водню до поверхні металевих частинок відбувається відновлення ним титану в оксидних оболонках. В областях зразків, які зазнали дії більших температур (до 700°C), переважає утворення на частинках металу тонкого шару

аморфного вуглецю ймовірно зі значною долею sp^3 -гібридизованих зв'язків та з численими бурулькоподібними структурами (з розмірами від 5 до 50 нм) на поверхні шару (див. рис. 5.1 і 5.2). В областях, де діяли менші температури (на границі сонячної плями), на частинках металу та між ними залишається розгалужена мережа хаотично орієнтованих графенових лез (від ТРГ) або ВНТ (з діаметром від 10 до 50 нм). Усі ці структури є ефективними емітерами електронів, особливо «гарячих», популяція яких може виникати через збудження концентрованим сонячним світлом (яке містить і ультрафіолет) електронів у частинках титану. Принципово важливу роль у зменшенні температури емісії, як і у традиційних ТЕП, відіграє цезій, наявність якого у вакуумному проміжку забезпечується спеціальною конструкцією катоду. Сумарна дія усіх вищеперерахованих чинників дозволяє зменшити температуру початку емісії до значень менших 200°C (див. далі). Крім того, запропонована методика, основана на неоднорідному нагріві поверхні композитного зразка, може бути використана також просто для синтезу описаних вуглецевих наноструктур та означеного типу метал-вуглецевих композитів.

Проте, як можна бачити з попередніх розділів, композитний матеріал утворюється і без обробки зразка концентрованим сонячним світлом. Навіть просте змішування металу з ВНС приводить до зміни властивостей порошкового матеріалу, що не дозволяє розглядати його як звичайну суміш вихідних компонент, а змушує говорити про утворення композиту метал–ВНС. Ще більше це проявляється при обробці таких матеріалів за допомогою тиску (пресування) та температури (відпал). Тому важливо дослідити вплив утворення композиту на емісійні властивості ще до його обробки у сонячному концентраторі.

Результати визначення роботи виходу за енергією рентгенівських вторинних електронів (методом РФЕС) для очищених від забруднень за допомогою He-плазми скомпактованих зразків вихідних компонентів Ti, ТРГ та композиту $\text{Ti} + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$, представлені в табл. 5.1. Додатково для зменшення впливу забруднення поверхні адсорбатом шляхом відсікання рентгенівських вторинних електронів з великими енергіями до зразків прикладався потенціал зміщення у 5 В.

Таблиця 5.1. Робота виходу вихідних компонентів Ti, TEG і композиту Ti +0,53 мас. % TPG.

Матеріал	Ti	TPG	Ti-TPG
Робота виходу, eV	4,8	4,29	3,8

Видно, що отриманий композит має меншу роботу виходу порівняно з вихідними компонентами (табл. 5.1). Цей результат підтверджує значну перебудову електронної структури при утворенні з вихідних компонент композитного матеріалу. Варто зазначити, що це питання потребує додаткового дослідження, зокрема визначення роботи виходу іншими методами, оскільки опромінення зразків високоенергетичним рентгенівським випромінюванням не виключає руйнування структури матеріалу, внесок якого важко відділити від інших ефектів перебудови структури внаслідок утворення композиту. Проте, встановлене значне зниження роботи виходу при утворенні композиту підтверджує правильність обраного нами шляху в напрямі зниження робочої температури фототермоemisійних пристроїв, що відкриває перспективи розширення області застосування ФТЕП.

5.2 Механізми, що забезпечують зменшення робочої температури ФТЕП

Низькотемпературні теплові джерела, на відміну від високотемпературних, є більш доступними для використання, тому представляється актуальною розробка матеріалів, які уможливають пряме перетворення теплової енергії в електричну за температур менше 600°C, яких можна легко досягти, використовуючи концентроване сонячне випромінювання. Однак необхідність одночасного контролю безлічі параметрів системи досі не дозволяла перейти від переважно теоретичного розгляду низькотемпературного перетворення енергії до широкої практичної реалізації таких ТЕПів. Найбільш перспективними в цьому плані виглядають ідеї створення в матеріалах різними зовнішніми впливами субпопуляцій електронів більш «гарячих», ніж звичайні (що знаходяться у термодинамічній рівновазі з ґраткою), носіїв заряду.

Методи емісії електронів у зазначеному діапазоні низьких температур можуть стати реальністю, якщо в якості катодів застосовувати композити метал–наноструктурований вуглець, досліджувані в даній роботі. Оскільки метали мають високу концентрацію носіїв заряду з низькою їх рухливістю, а провідні вуглецеві наноструктури, навпаки, характеризуються низькою концентрацією вільних носіїв заряду але з високою їх рухливістю вздовж графеноподібних площин, то створюючи метал-нановуглецеві композити можна спробувати поєднати переваги обох компонент композиту, що і було продемонстровано у попередніх розділах. Непровідні ВНС із широкими забороненими зонами також можуть мати від’ємну спорідненість до електрона, яка спрощує автоелектронну емісію. Крім того, напруженість електричного поля навколо об’єктів з високим аспектним відношенням може збільшитися на кілька порядків, що значно зменшує потенціальний бар’єр для електронів [59], а отже, і частина електронів, що виходить з катоду, переважно за допомогою тунельного механізму через зменшені потенціальні бар’єри, може зрости. Все це дозволяє використовувати такі композити при створенні катодних матеріалів для низькотемпературних ТЕПів, для яких важливим є сильно нерівноважний стан електронної підсистеми, а також самі електронна структура та геометрія поверхні.

Зазначимо, що в даній роботі вперше в експериментах на концентраторі сонячних променів за температури менше 200°C було одержано на виході ТЕПа постійні струм та напругу без прикладання додаткових прискорюючих електроні полів [8]. В якості катодного матеріалу було обрано матеріал на основі дрібнодисперсного гідрогенізованого Ті з додаванням 0,53 мас. % ТРГ, одержаний перемішуванням та пресуванням вихідних порошків, який, як ми бачили вище, показав найбільший ефект зміни електрофізичних властивостей при утворенні композиту (див. рис. 3.8).

Створення ефективних і простих у застосуванні і обслуговуванні низькотемпературних ТЕПів тривалий час залишалося неможливим. Тільки інтенсивний розвиток нанотехнологій та прогрес у створенні нових наноматеріалів відродили інтерес до даної області досліджень. Сьогодні швидкий прогрес у цій

сфері гальмується головним чином складністю самого завдання, пов'язаною з необхідністю врахування безлічі факторів: хімічного складу і атомної будови використовуваних гетероструктур, їх електронної структури та спектрів інших квазічастинкових збуджень в них, транспорту зарядів і тепла в різних складових елементах електродів, просторових характеристик (товщини, періодичності розташування, аспектного відношення) елементів їх поверхні, наявності та складу адсорбатів на поверхнях електродів, густини і складу залишкової атмосфери та її участі в зниженні роботи виходу, густини і протяжності просторового заряду між електродами, конструктивних особливостей самих ТЕПів (кількості і форми електродів, відстані між ними, різниць їх температур і робіт виходу, наявності прискорюючої напруги і керуючих магнітних полів), а також детальної характеристики зовнішніх джерел перетворюваної енергії (потoku тепла, потоку і спектрального складу світла, наявності іонізуючих випромінювань) і стану навколишнього середовища. Залишаються, звичайно, і невирішені фізичні задачі, наприклад, як одночасність дії багатьох різнопланових впливів буде позначатися на роботі емісійних центрів в залежності від будови останніх. Як впливає з представлених в даній роботі результатів спостережуваний ефект є результатом накладання багатьох перерахованих вище факторів.

Давно відомо [129–132], що електрон може покинути матеріал катода тільки двома способами: отримавши ззовні енергію, достатню для подолання роботи виходу, або тунелювати через потенціальний бар'єр, що його утримує. У першому випадку він може набути відсутню у нього енергію або за рахунок теплового збудження (поглинаючи енергію фононів) (термоелектронна емісія) [129], або поглинувши квант електромагнітного випромінювання (фотоелектронна емісія) [130]. Енергія електрона поза кристалом в цьому випадку буде дорівнювати різниці його енергії в кристалі, відрахованої від рівня Фермі і доповненої енергією поглиненого кванта, і роботи виходу. У другому ж випадку реалізується автоелектронна емісія, і електрон шляхом тунелювання опиняється за межами матеріалу з тією ж енергією, яку мав всередині твердого тіла [131, 132]. Кожен з перерахованих варіантів емісії окремо вимагає не просто енергетичних витрат, але і складних з технічної точки зору умов

реалізації: забезпечення високих температур, опромінення досить високоенергетичним випромінюванням, додаткової високовольтної напруги. Проте, ці ефекти були покладені в основу багатьох використовуваних і сьогодні електронних пристроїв, в тому числі і прямих перетворювачів енергії [43-48, 55]. При цьому йде неперервний пошук нових матеріалів і способів енергозаощаджуваного вилучення з них електронів без громіздкого та/або складного обладнання [42, 61–63]. Крім того, вже давно був відзначений і активно використовувався той факт, що комбінація перерахованих вище варіантів емісії істотно полегшує електрону вихід з матеріалу [40, 41, 49-51], наприклад, в зовнішньому електричному полі, викривляється потенціальний бар'єр (зменшуються його висота і ширина), а експоненційно зростаюча зі збільшенням енергії електрона ймовірність його тунелювання забезпечує емісію електронів при набагато нижчих температурах або енергіях квантів світла, ніж у відсутності поля [61-63, 132], та й саме прикладане поле може бути при цьому істотно меншим.

Також широко досліджувалися допоміжні механізми, що сприяють емісії, наприклад, ефект посилення електричного поля навколо тонких голкоподібних або плоских (лезоподібних) елементів на поверхні катода – чим більше аспектне відношення такого емісійного центру, тим вище його ефективність. Останнім часом інтенсивно досліджується можливість в якості емітерів з великим аспектним відношенням використовувати ВНТ [59, 133]. Важливим є й ефект від'ємної спорідненості матеріалу емітера до електрону [61, 62], який досягається шляхом використання в якості емітуючої поверхні тонкого шару напівпровідника з великою енергетичною щільністю (діелектрика), такою, що зона провідності виявляється вище або на/поблизу вакуумного рівня, наприклад, як у алмазу (нанокристалічного або аморфного, але з переважанням sp^3 -гібридизованих зв'язків між атомами), особливо шару, активованого адсорбованими на його поверхні атомами водню або лужних металів. Комбінація цих методів також дає суттєвий виграш в енергетичних витратах на емісію і відкриває перспективу створення ефективних «холодних» катодів [127, 134, 135].

В останні роки ведуться дослідження й інших допоміжних механізмів

створення та емісії «гарячих» електронів, наприклад, пов'язаних з плазмонними збудженнями в малих металевих частинках на поверхні емітера [50, 51], а також з поляризацією зовнішнім полем неметалічних наночастинок, що знаходяться поблизу поверхні, посиленням ними цього поля в вакуумному зазорі і тунелюванням в них через цей зазор з металевої частини катоду електронів, що виявляються в таких частинках «гарячими» [63].

Істотну роль відіграють також залишкові гази у вакуумній камері [43, 55, 127, 135–137], в якій відбувається емісія електронів, – їх іонізація і взаємодія з катодом і анодом. Так, адсорбція деяких видів атомів, зокрема лужних металів, може істотно змінювати електронну структуру поверхні, в тому числі сприяти формуванню емісійних центрів зі зниженою роботою виходу. Позитивно заряджені іони залишкової атмосфери сприяють компенсації просторового заряду, що утворюється поблизу катоду з електронів, які його покинули і перешкоджають їх подальшому виходу з поверхні. У зв'язку з цим варто відзначити винятково важливу роль цезію в атмосфері залишкових газів і в складі поверхневих шарів електродів.

Отримані в даній роботі результати обумовлені впливом не тільки багатьох з перерахованих вище фізичних особливостей функціонування ТЕПу, а й особливостями його конструкції.

Для створення катоду був обраний композитний матеріал, що поєднує в собі переваги металу (гідрогенізованого Ti) і провідного наноструктурованого вуглецевого матеріалу (TRГ). У початковому стані (до нагрівання) електрони могли вільно переміщатися до поверхні катоду і перерозподілятися по ній в залежності від її локальної і, що важливо, неоднорідної структури (рис. 5.1), створюючи тим самим неоднорідні електричні поля навколо окремих нанорозмірних (з дискретними енергетичними рівнями) або хімічно різних (з урахуванням адсорбатів, які також локально змінюють електронну структуру поверхні) елементів поверхні, істотно посилені за рахунок великих аспектних відношень для елементів, що виступають над середнім рівнем поверхні. Між катодом і пелюстковим (не суцільним) анодом з полікристалічного молібдену створювався вакуум з тиском залишкових газів не більше 0,1 Па і довжиною вільного пробігу молекул газу, порівнянною з розмірами

камери.

На першому етапі в міру відкривання шторок перед концентруючим дзеркалом збільшувалися потік сонячного світла і температура основних елементів ТЕПа. Різниця температур між катодом і анодом забезпечувалася ефективним відведенням тепла від анода за допомогою масивного мідного радіатора. Матеріали аноду і катоду були підібрані так, щоб в початковому стані робота виходу з катоду (матричного матеріалу композиту) була більше роботи виходу з аноду (молібдену). Через кварцове вікно камери в неї потрапляло сонячне світло, що містило ультрафіолет, який приводив до іонізації залишкових газів в камері і до фотостимульованої емісії електронів з більш нагрітого катоду. Останнє вже на початковому етапі задавало більшу концентрацію від'ємних зарядів біля катоду і спрямування їх руху до аноду, а позитивних зарядів в зворотному напрямі. Останнє важливо для компенсації просторового заряду електронів біля катоду і створення завдяки скупченню позитивно заряджених іонів в прикатодній області додаткового електричного поля, що знижує і звужує згідно Шотткі потенціальний бар'єр для електронів. Однак кількість електронів, випущених за таких умов, занадто мала для надійної реєстрації напруги та струму емісії між електродами.

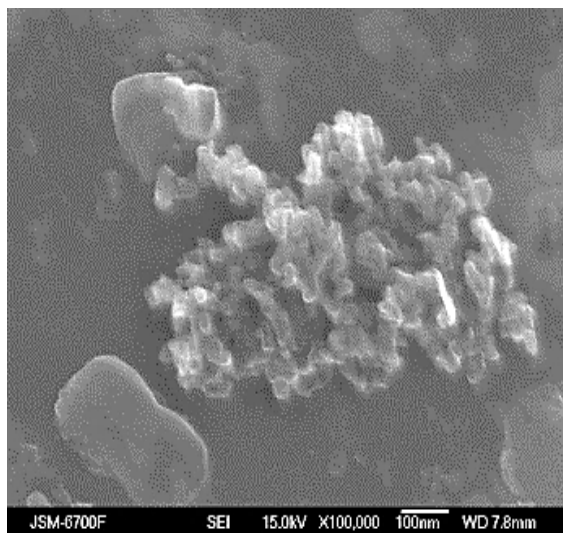


Рис. 5.1 – СЕМ-зображення зразка композиту Ti–ТРГ (з 0,53% мас. ТРГ) перед відпалом концентрованим сонячним випромінюванням

На другому етапі, коли катод нагрівався до температур $\cong 150^{\circ}\text{C}$ і вище,

починалися процеси дегазації досить пористого композитного матеріалу і розпаду найменш стійких вуглецевих структур, які виходили на його поверхню, та наступне осадження вуглецю на частинках металу (менш нагрітих через більші коефіцієнт відбивання та теплопровідність, ніж у ТРГ) у вигляді зародків більш термічно стійкого аморфного вуглецю (рис. 5.2). Також у спеціально створеній порожнині під зразком, відділеній від останнього тонкою нікелевою фольгою, починався процес термодисоціації солі, що містила цезій, в результаті чого останній починав дифундувати в матеріал катоду та в міжелектродний простір.

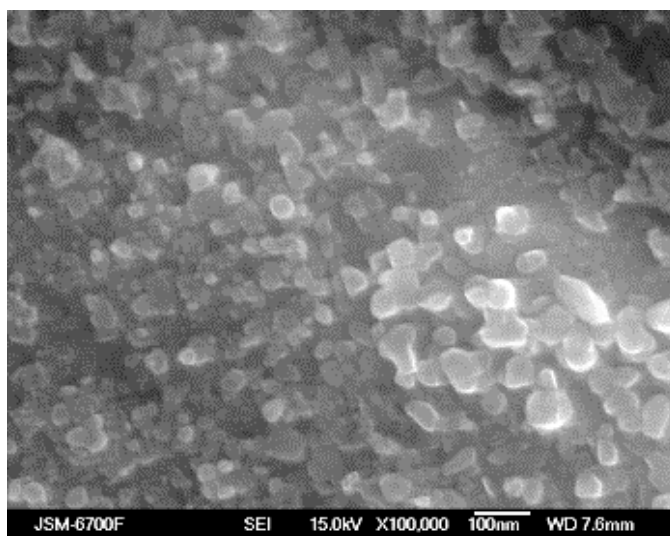


Рис. 5.2 – СЕМ-зображення зразка композиту Ti–ТРГ (з 0,53% мас. ТРГ) після відпалу концентрованим сонячним випромінюванням

Все це привело до кількох суттєвих змін. По-перше, в процесі нагрівання зразка і появи на поверхні частинок титану спочатку окремих, а потім і перекриваючихся наночастинок аморфного вуглецю, спорідненість до електрону на більшій частині поверхні композиту змінилася в бік близьких до нуля або навіть від’ємних значень (через наявність sp^3 -гібридизованих зв’язків у тонкому вуглецевому шарі). Цьому ж сприяла поява на поверхні катоду і в його приповерхневих шарах атомів цезію. Дегазація зразка (перебіг якої фіксувався по збільшенню залишкового тиску в камері) призводить до збільшення густини заряду на поверхні катоду, що, разом зі збільшенням середнього аспектного відношення елементів поверхні катоду, забезпечує необхідне електричне поле для початку автоелектронної емісії.

Зауважимо, що при цьому, ймовірно, змінювалася і електронна структура поверхні частинок металу через появу на них вуглецю і його дифузію в приповерхневих шарах. В таких умовах поглинання світла металевими частинками може не тільки нагрівати їх і вивільняти фотоелектрони, а й збуджувати в них поверхневі плазмонні коливання. Поява плазмонів може бути додатковим механізмом розігріву електронів і формування в тій їх популяції, що бере участь в плазмових коливаннях, додаткового статистичного розподілу по температурах, наближаючи енергію електронів в металі ще ближче до вакуумного рівня.

Якщо шар вуглецю, що покриває метал, виявляється досить тонким, як у нашому випадку, то «гарячі» електрони з металу потрапляючи в цей шар не встигають термалізуватися за час, протягом якого вони його перетинають. При цьому енергетично вони виявляються в зоні провідності sp^3 -гібридизованого вуглецю, звідки легко виходять за межі кристалу переважно за рахунок процесу тунелювання. Важливою є й дифузія гідрогену з об'єму частинок металу до їх модифікованої поверхні, що не лише відновлює титан в оксидних оболонках, а й може зменшувати роботу виходу вуглецевої плівки за рахунок адсорбції на ній атомів гідрогену. Як уже згадувалося, збільшенню відносного вкладу автоелектронної емісії також сприяє наявність на поверхні катоду великої кількості виступаючих елементів рельєфу з великим аспектним відношенням і значне електричне поле, що формується у приповерхневому шарі катоду зарядженими йонами (що сприяє прояву ефекту Шотткі). Атоми залишкової атмосфери (перш за все цезію), окрім компенсації об'ємного заряду біля катоду, також можуть брати участь в транспорті заряду між електродами: віддаючи аноду електрон при контакті з ним або після іонізації ультрафіолетом у вакуумному проміжку, позитивні йони притягаються до поверхні катоду і, рекомбінуючи там, знову поповнюють, як нейтральні атоми, залишкову атмосферу.

Відзначимо, що хоч в основі фототермоемісійного перетворення енергії і лежать добре вивчені термічне і фотозбудження нерівноважних носіїв заряду в твердому тілі, для випадку «холодної» емісії без додаткового зовнішнього електричного потенціалу виявляється важливою нелокальність цих процесів у часі і

просторі. Так, часи життя всіх важливих збуджень електронної підсистеми, наприклад, час життя плазмонів, повинні бути достатніми для переміщення квазічастинок від місця їх народження до границі розділу з діелектричним емітуючим тонким шаром. А в нанорозмірних напівпровідникових (діелектричних) емітуючих центрах довжина, на якій відбувається термалізація «гарячих» електронів, що потрапили з металу, повинна бути одного порядку з розмірами цих центрів. Це приводить до необхідності розглядати фототермоелектронні ефекти як розподілені і в часі, і по всій задіяній в процесі емісії глибині гетероструктурного емітера. Як ми бачимо, складності технічного забезпечення традиційної емісії можуть бути істотно знижені тільки шляхом підвищення структурної складності самого наноструктурованого емітера та складності фізичних процесів, що приводять до емісії з нього електронів.

Отже, під впливом концентрованої сонячної радіації та температури, викликаной нею, відбуваються зміни морфології та атомної структури поверхні зразка композиту. Температури вище 150°C є критичними для процесів структурної модифікації поверхні композиту. Таким чином, після нагрівання зразка на сонці його поверхня стала більш розвиненою завдяки вивільненню ТРГ з деяких малих порожнин між частинками Ti і утворенню на цих частинках нових, ймовірно аморфних sp^3 -гібридизованих вуглецевих наноструктур. Нові вуглецеві наноструктури на катоді мають вигляд окремо розташованих «бурулькоподібних» наростів діаметром у десятки нанометрів, що забезпечує значне збільшення внеску від автоелектронної емісії.

Вище проаналізовано можливі механізми, що визначають низьку температуру емісії електронів без додаткового зовнішнього електричного поля. Серед них варто виділити ті, які можуть зменшувати роботу виходу як катода, так і анода. Визначено шляхи забезпечення необхідної різниці робіт виходу анода і катода при збереженні низької температури емітера за рахунок «розігріву» тільки його електронної підсистеми, коли зовнішнім впливом в твердому тілі генеруються різні колективні електронні збудження, наприклад, плазмони. При цьому, для випадку «холодної» емісії без додаткового зовнішнього електричного потенціалу виявляються

важливими нелокальність в часі і просторі сукупності викликаючих її процесів і використання наноструктурованих гомо- і гетерогенних матеріалів. Усе вищезазначене можна розглядати як принципи побудови метал–вуглецевих композитів для електродів низькотемпературних термоемісійних перетворювачів теплової та променистої енергії. При цьому дієвість цих принципів підтверджує проведений експеримент, який, наскільки нам відомо, вперше наочно продемонстрував (див. наступний підрозділ) можливість отримання постійних напруги і струму при такій емісії, і є підтвердженням принципової можливості термоемісійної утилізації низькотемпературного тепла, в тому числі концентрованого сонячного світла.

5.3 Результати досліджень емісійних властивостей низькотемпературних композитних катодів на концентраторі сонячної енергії

Ми вже переконалися, що композити метал–ВНС набувають нових особливостей, яких не було в жодному з їхніх вихідних чистих компонентів. Це дозволяє використовувати такі композити для вирішення таких завдань, як створення катодних матеріалів низькотемпературних термоемісійних перетворювачів, для яких важлива висока електропровідність, структура та геометрія поверхні.

Дослідження ефекту «холодної» емісії вимагає ретельного вивчення використовуваних метал–нановуглецевих композитів, зокрема їх електрофізичних властивостей, що було зроблено в розділах 3 і 4. Зазначимо тут лише, що окрім розглядуваних раніше чистих складових та композитів на основі гідрогенізованого титану з додаванням ВНТ або ТРГ, також досліджувались електрофізичні властивості і систем, які містили одночасно рівні за масою (1,5 мас. %) частки ТРГ і багат шарових ВНТ. Як і у випадку сумішей лише з одним типом ВНС, за одночасної наявності ВНТ і ТРГ утворюються композити. Наявність численних контактів між обома типами ВНС і частинками Ті призводить до перетікання носіїв заряду між трьома компонентами композиту та до збільшення максимального (після ущільнення порошкового зразка під час резистометричних досліджень) значення

електропровідності композиту в 1,6 і 4,2 рази в порівнянні з чистим порошком Ti і чистим ТРГ у відповідних станах стиснення. При цьому композит на основі гідрогенізованого Ti з 0,53 мас. % ТРГ зберігає найбільше значення $\sigma_{\max}$, яке в 1,25 разів перевищує відповідне значення для трикомпонентного композиту. Тому саме композит з 0,53 мас. % ТРГ був взятий за основу при створенні катодів для «холодних» ФТЕП.

Слід очікувати, що за наявності численних тунельних контактів між частинками металу та ВНТ або пластинками ТРГ збільшення електропровідності композитної системи може не супроводжуватися збільшенням її теплопровідності (через нездатність фононів проходити просторові (тунельні) бар'єри), що має підвищувати неоднорідність розподілу температури між складовими композиту під час нагрівання зразків, а також може привести до збільшення термоелектричної добротності $ZT = T\alpha^2\sigma/\lambda$ таких наноструктур (тут T – температура, α – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, а λ – питома теплопровідність).

Електронно-мікроскопічні дослідження отриманих після 8 год змішування зразків Ti–ТРГ (з 0,53 мас. % ТРГ) у вихідному стані показали (рис. 5.3, а), що поряд із частинками металу розміром від 100 нм до 50 мкм, в композиті присутній також наноструктурований вуглець, який щільно заповнює всі порожнини в металевій матриці (пори і тріщини з лінійними розмірами близько 10–15 мкм). Такі ділянки з'єднуються між собою або безпосередньо, або металевими перемичками. Це створює сприятливі умови для безперервного надходження вільних носіїв заряду до всіх можливих елементів поверхні, які емітують електрони за різними механізмами. При цьому, як видно з рис. 5.3, б, поверхня металевих частинок досить гладка, і частинки ТРГ (у заповнених ними областях) втрачають свій нормальний вигляд окремих шаруватих частинок. Завдяки механічній обробці частинки ТРГ набувають форми суцільної коралоподібної структури з розмірами дрібних елементів у межах 30–50 нм (рис. 5.3, в).

Для проведення експериментів на сонячному концентраторі в даній роботі як матеріал катода був обраний композит Ti–ТРГ з 0,53 мас. % ТРГ за наявності та відсутності солі цезію в порожнині під зразком. При нагріванні зразка з Cs у

сонячному концентраторі напруга U та струм емісії I (рис. 5.4, *а* та *б* відповідно) у замкненому електричному колі, до якого ТЕП було включено як джерело ЕРС, спостерігалися за досить низьких температур (коли на зразок потрапляє невелика кількість концентрованого сонячного світла). Значення цих величин повільно зростали з підвищенням температури приблизно до 220°C , а потім досягали насичення (при $U \cong 1,5$ мВ, $I \cong 0,4$ мА). Після нагрівання зразка до температур понад 300°C значення напруги та струму падали з одночасною втратою розрідження в робочій камері (див. рис. 5.4, *в*).

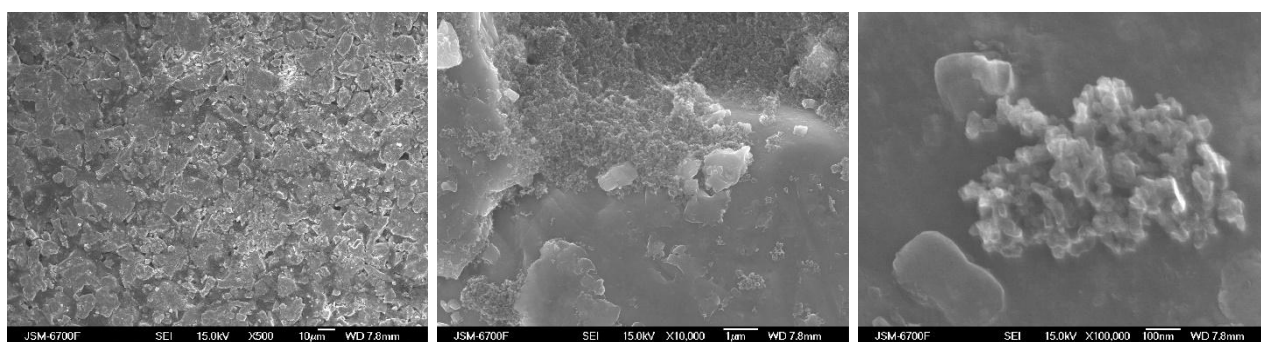
*а**б**в*

Рис. 5.3 – Різномасштабні СЕМ-зображення зразка композиту Тi–ТРГ (з 0,53 мас. % ТРГ) перед відпалом концентрованим сонячним випромінюванням

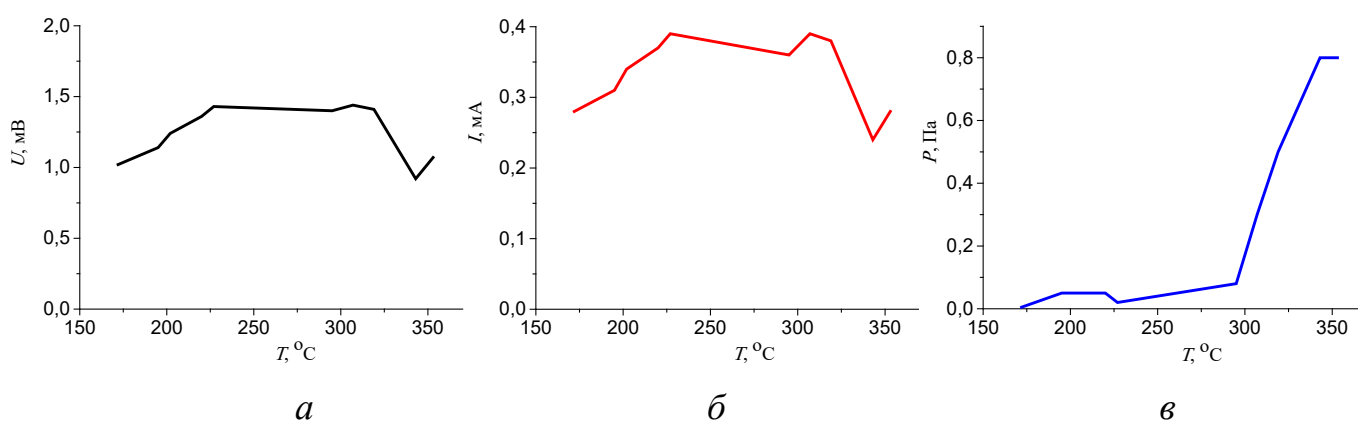
*а**б**в*

Рис. 5.4 – Залежності напруги U (*а*) та струму I (*б*) у замкнутому електричному колі з термоелектронним перетворювачем, що містить композитний катод Тi–ТРГ (з 0,53 мас. % ТРГ) від температури T досліджуваного зразка, який нагрівався концентрованим сонячним випромінюванням у вакуумній камері з тиском залишкових газів P (*в*)

Під час наступних нагрівань зразка сонячним світлом поява напруги та струму емісії спостерігалася за температур вище 200°C . При цьому, ті ж значення напруги і струму, які спостерігалися при насиченні під час першого нагрівання, досягалися при наступному нагріванні також за більш високих температур (близько 280°C), але в значно меншому інтервалі температур (зростання відбувалося більш швидко з ростом температури). Основна відмінність першого нагрівання зразка концентрованим сонячним випромінюванням від наступних полягає в тому, що перший відпал супроводжувався інтенсивною дегазацією зразка (у т.ч. відбувається десорбція гідрогену з частинок Ti) та відповідним погіршенням вакуумних характеристик (рис. 5.6, в) починаючи з найнижчих температур. Під час наступних нагрівань, незважаючи на тривале перебування зразка на повітрі після першого випробування, ефект дегазації був практично непомітним, а вакуум тривалий час залишався майже максимальним.

Як видно з порівняння температурних залежностей для U та I з аналогічними залежностями для тиску залишкових газів P (рис. 5.4), наявність цих газів у камері зумовлює більші значення U та I . Однак під час першого нагрівання при $T > 300^{\circ}\text{C}$ починає погіршуватися вакуум (під час наступних випробувань аналогічний ефект спостерігається за температур $T > 250^{\circ}\text{C}$). За тиску залишкових газів вище 0,5 Па відбувається різке погіршення емісійних характеристик досліджуваної системи. Наведені дані свідчать про те, що робочим тілом ФТЕПу є не лише зразок композиту гідрогенізований Ti–TRG, а й залишковий газ, до якого дуже чутливі напруга та струм емісії. Зазначимо, що особливо важливу роль відіграють іони цезію, без яких (для зразка без Cs) емісія електронів взагалі не спостерігається.

Слід також зазначити, що під час першого відпалу при $T > 300^{\circ}\text{C}$ відбулася не лише дегазація, а й процес вигорання TRG у порах та його осадження на частинках титану зі зміною типу і форми вуглецевих наноструктур. Це вказує на те, що температури від 150 до 310°C є критичними для ініціювання структурних змін композитних зразків досліджуваного типу. Враховуючи те, що при таких низьких температурах може утворюватися лише аморфний вуглець [127, 128], новоутворені

частинки, швидше за все, складаються з нього і можуть містити велику кількість алмазоподібних sp^3 -гібридизованих зв'язків.

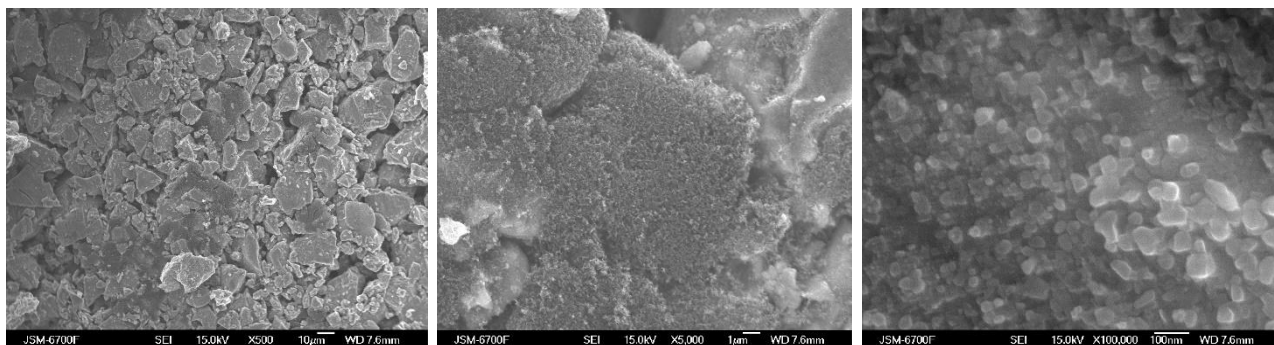


Рис. 5.5 – Різномасштабні СЕМ-зображення центральної частини зразка композиту Ti–ТРГ (з 0,53 мас. % ТРГ), яка зазнала найбільшого впливу концентрованого сонячного випромінювання

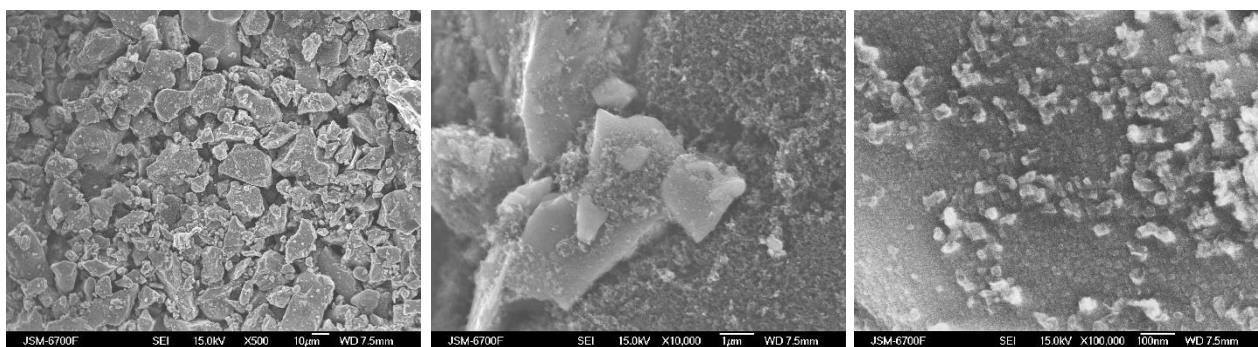


Рис. 5.6 – Різномасштабні СЕМ-зображення поверхні краю зразка (композит гідрогенізований Ti з 0,53 мас. % ТРГ), який зазнав дещо меншого впливу концентрованого сонячного випромінювання (був менш опаленим)

Рисунки 5.5 і 5.6 демонструють таку модифікацію вуглецевої складової композиту. Як видно з цих рисунків, після обробки зразка концентрованим сонячним світлом його поверхня стає більш розвиненою як за рахунок вивільнення ТРГ з деяких невеликих порожнин (проміжків) між частинками Ti, так і за рахунок утворення нових вуглецевих наноструктур на поверхні цих частинок. Нові наноструктури мають вигляд окремо розташованих бурулькоподібних наростів діаметром 20–80 нм. Ймовірно, поява і зростання таких структур забезпечує при роботі катоду значне збільшення внеску автоелектронної емісії за рахунок збільшення робочої поверхні з нановуглецевими емісійними центрами. При цьому в

порожнинах залишаються лише найбільш щільні конгломерати ТРГ, модифіковані механічною обробкою та подальшим відпалом.

Крім того, досліджуваний зразок демонструє появу на поверхні частинок титану текстури, яка має вигляд бруківки з розмірами структурних блоків 10–20 нм (рис. 5.5, в). Такі блоки, швидше за все, є центрами зародження нових вуглецевих наноструктур і утворюють суцільну тонку плівку аморфного вуглецю на поверхні частинок металу. Зазначимо, що до нагрівання на сонці поверхня частинок титану була чистою і гладкою (рис. 5.3).

5.4 Вплив цезію на емісійні властивості «холодних» катодів

Отримані в роботі результати також свідчать про залежність процесу низькотемпературної емісії не тільки від залишкового тиску атмосфери в камері, а й від її складу, а саме від концентрації в ній цезію. За відсутності цезію у ФТЕПі емісія електронів не спостерігається. У разі заповнення піделектродного простору цезійвмісною сіллю з температурою розкладання близько 400°C , що майже вдвічі перевищує температуру розкладання солі, використаної при створенні катоду, для якого результати представлені на рис. 5.3–5.6, початок емісії електронів зсувається до температур $\cong 500^{\circ}\text{C}$ (рис. 5.7).

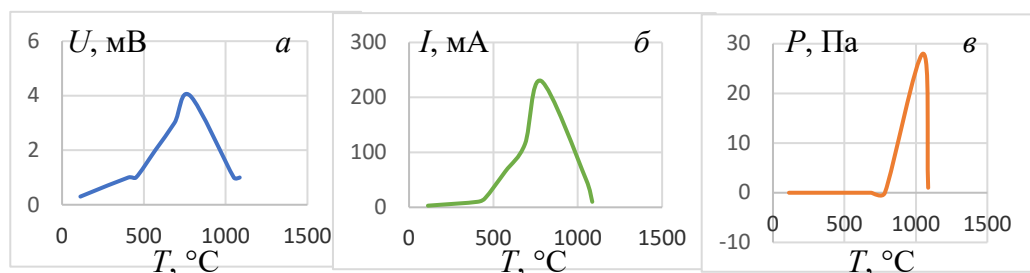


Рис. 5.7 – Залежності від температури T наруги U (а) та сили струму I (б) в замкненому електричному колі, яке містить в якості джерела ЕРС фототермоемісійний перетворювач з композитним катодом Ti-ТРГ та високотемпературним джерелом цезію, одержані за нагрівався катоду концентрованим сонячним випромінюванням у вакуумній камері з тиском залишкових газів P (в)

Зниження робочих температур емітера до $\cong 300^{\circ}\text{C}$ розширює діапазон

доступних для ТЕПів джерел енергії, включаючи в нього низькотемпературні джерела тепла, і сприяє мініатюризації та здешевленню самого ТЕПа (і супутнього устаткування). При цьому важливо пам'ятати, що вихідні напруга і потужність ТЕПа залежать від різниці робіт виходу між матеріалами катода і анода – чим вона більша, тим вище ці показники при фіксованій густині струму. Таким чином, зменшення роботи виходу катода (зниження робочої температури) має супроводжуватися зменшенням роботи виходу аноду з метою підтримки прийнятних значень напруги, що знімається з комірки ФТЕПу. Однак таке паралельне зменшення робіт виходу катода і аноду має природну межу, обумовлену наявністю енергії зв'язку електронів з матеріалом аноду. В даній роботі розроблялися та досліджувалися лише катодні матеріали, проте, розробка і дослідження матеріалів для аноду є окремою важливою і складною задачею.

У нашому експерименті цезій, потрапляючи в міжелектродний простір, не тільки отримував можливість брати участь в компенсації просторового заряду чи переносі заряду між електродами, а й адсорбувався на робочих поверхнях катода і аноду, істотно зменшуючи їх роботи виходу. При цьому на більш гарячій поверхні катода адсорбованого цезію було менше, ніж на більш холодній поверхні аноду, що обумовлювало більше зменшення (через вплив цезію) роботи виходу аноду порівняно з катодом. Крім того, ймовірно, вуглецеві наноструктури осідали не тільки на катоді, а й на аноді, як це спостерігалось раніше при лазерно-стимульованій емісії від суцільного «лісу» ВНТ на нікелевій підкладинці [138], зменшуючи спорідненість поверхні аноду до електрону. Одночасне зменшення робіт виходу катода і аноду, швидше за все, призвело до зменшення і різниці їх робіт виходу і, відповідно, до зменшення забезпечуваної ФТЕПом різниці потенціалів, яка при даній щільності емісійних центрів, густині адсорбованого цезію і загальній малій робочій поверхні катода і аноду не змогла забезпечити великі значення струму. Цим можна пояснити низьку вихідну потужність дослідженого ФТЕПу.

Зазначимо, що вплив наявності цезію на поверхні анодів з тугоплавких металів на їх роботу виходу досліджується вже давно. Випадок, близький до нашого, був досліджений в роботі [137]. Для нікелевого аноду з нановуглецевим покриттям (при

його робочій температурі 900 K) було встановлено, що адсорбція Cs може зменшити роботу виходу з 4,5 до 1,5 еВ, а інтеркаляція цезієм верхнього вуглецевого шару призводить до формування комплексів Cs-O-Cs, які виходять на поверхню, що може при їх достатній щільності на поверхні аноду зменшити роботу виходу до 0,95 еВ за рахунок дипольного моменту цих комплексів. Звісно, даний механізм зниження роботи виходу може працювати і на поверхні «холодних» катодів.

Таким чином, в разі «низькотемпературних» ТЕПів необхідно вживати додаткових заходів щодо забезпечення оптимальної різниці робіт виходу катоду і аноду. Наприклад, можна застосовувати всі вищеперелічені способи зменшення роботи виходу до аноду (роблячи його нано- та гетероструктурним з мінімізованою за рахунок молекулярних комплексів з цезієм роботою виходу), а для катоду обмежуватися використанням металевих наноструктур, які підтримують резонансне плазмонне поглинання електромагнітного випромінювання [50, 51]. У таких структурах можна при досить великій роботі виходу підтримувати високі температури, необхідні для ефективної вакуумної емісії, тільки в популяції «гарячих» електронів, фотозбуджених стаціонарним сонячним освітленням з енергією фотонів в діапазоні $\cong 1\text{--}4$ еВ, зберігаючи температуру решітки металу катоду в діапазоні температур до 300–350°C.

Для раніше досліджених композитів на основі металів з багатошаровими вуглецевими нанотрубками було отримано максимальне значення напруги між електродами ТЕП біля 1,5 В [6], що можна вважати оцінкою максимального значення ЕРС і для металовмісних композитів з вуглецевими наноструктурами, які досліджено в даній роботі.

Отже, робочим тілом ТЕПу є не лише катод з композиту Ti–TRГ, а й залишковий газ, до якого напруга та струм емісії дуже чутливі, а також іони цезію. За повної відсутності цезію у камері за усіх температур нагрівання композитного зразка, які не призводять до його руйнування, струм емісії відсутній.

Висновки до розділу 5

1. Показано, що композит Ti + 0,53 мас. % TRГ має меншу роботу виходу порівняно

з вихідними компонентами, що підтверджує значну перебудову електронної структури при утворенні композитного матеріалу та відкриває шлях до зниження робочої температури термоemisійних пристроїв та до розширення області їх застосування.

2. Стверено катоди з композиту $Ti + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$, на яких за температур 170–350°C, що у 3–5 разів нижчі за робочі температури традиційних ТЕП з тугоплавких металів, спостерігалися напруга та, вперше, постійний струм у замкненому електричному колі без прикладання додаткової зовнішньої різниці потенціалів, що є експериментальним підтвердженням можливості створення «холодних» катодів для фототермоemisійних перетворювачів низькотемпературної енергії, в тому числі концентрованого сонячного світла.
3. Виявлено зміну морфології та структури поверхні досліджуваного композитного катоду під дією концентрованого сонячного випромінювання та спричинених ним значних температур. Критичними для ініціалізації процесів структурної перебудови поверхні композитних зразків є температури вище 150°C, за яких утворюються нові вуглецеві наноструктури на металевих частинках. Ці наноструктури мають вигляд окремо розташованих бурулькоподібних наростів з діаметрами 20–80 нм, які можуть забезпечити при подальшій експлуатації катоду суттєве збільшення внеску від автоелектронної emisії, в основі якої лежить квантово-механічний механізм тунелювання. Поява на поверхні частинок гідрогенізованого Ti великої кількості нових вуглецевих наноструктур, які утворюють тонкий шар аморфного вуглецю з sp^3 -гібридизованими зв'язками, та дифузія гідрогену з об'єму частинок металу до їх модифікованої поверхні можуть підвищити emisійну ефективність катоду завдяки збільшенню частини його поверхні, що задіяна в роботі завдяки різним механізмам emisії.
4. Показано, що робочим тілом в камері ФТЕП є також залишковий газ, до тиску якого є дуже чутливими напруга та струм emisії. Встановлено, що, окрім можливої зміни домінуючого механізму електронної emisії з термічного на автоелектронний, суттєву роль у забезпеченні зменшення роботи виходу

електронів з поверхні досліджуваних композитних наноструктур відіграє присутність іонів цезію у вакуумному проміжку між катодом і анодом та адсорбованого цезію на їх поверхнях. За відсутності цезію емісія не відбувається, як і за температур, що нижчі за температури розкладання солей цезію, які є джерелом останнього у ФТЕП.

5. Показано, що для випадку «холодної» емісії без додаткового зовнішнього електричного потенціалу виявляються важливими нелокальність в часі і просторі сукупності викликаючих її процесів і використання наноструктурованих гомо- і гетерогенних матеріалів. Описаний в роботі комплекс взаємодоповнюючих механізмів та умов емісії й транспорту електронів можна розглядати як основу принципів побудови електродів низькотемпературних термоемісійних перетворювачів теплової та променистої енергії з метал–вуглецевими композитними катодами.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. В роботі показано, що механічні суміші порошку гідрогенізованого титану та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) утворюють композити в діапазоні концентрацій 1,5–33 мас. % ВНТ з механічними та електричними властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей як вихідних компонент, так і усереднених значень для звичайної суміші. Система $Ti + 15$ мас. % ВНТ має найбільше максимальне значення електропровідності серед усіх систем з різним вмістом ВНТ.
2. Оброблення пресуванням систем гідрогенізований Ti –ВНТ з перехідними (в околі перколяційного переходу) 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 дефектності, форми та будови інтерфейсів між компонентами композиту.
3. Показано, що суміші порошків гідрогенізованого (TiH_x) та дегідрованого (Ti_dH) титану з ТРГ також утворюють нанокompозити. Максимальний вплив ТРГ на питому електропровідність нанокompозитів спостерігається за відносно низьких концентрацій ТРГ (≤ 5 мас. %). Додавання ТРГ до обох типів (TiH_x , Ti_dH) титанових порошків приводить до збільшення питомої електропровідності для всіх досліджуваних концентрацій ТРГ. Після процесу дегідрування найбільше значення питомої електропровідності, а відтак, і максимальний ефект від утворення композиту спостерігаються за концентрації 0,53 мас.% (33 об. %) ТРГ, цей ефект перевищує відповідні максимальні ефекти для композитів з ВНТ та ВНТ+ТРГ. Більш високе порівняно з композитами TiH_x значення електропровідності для композитів з Ti_dH можна пояснити зменшенням оксидних оболонок на частинках титану під час десорбції з них водню та відмінностями в поведінці значень густини електронних станів на рівні Фермі в TiH_x і Ti_dH при перетіканні у композитах вільних носіїв заряду між частинками металу та ТРГ.
4. Показано, що композит $Ti + 0,53$ мас. % ТРГ можна представити як гетерогенну матричну систему, в якій роль матриці відіграє Ti , а частинки ТРГ

виконують роль включень. При цьому встановлено, що для адекватного опису експериментальних даних слід вийти за рамки обмежень використовуваної в роботі теорії узагальненої провідності таких систем і припустити збільшення питомої електропровідності вуглецевої складової композиту у 19–30 разів порівняно з чистим ТРГ, що може відбуватися завдяки переносу зарядів між компонентами та особливостям електронної структури графеноподібних матеріалів та гідрогенізованого титану.

5. Встановлено, що короткотермінове нагрівання в діапазоні 280–835 К приводить до суттєвих і необоротних змін структури та електронних властивостей кожної окремої складової композиту $\text{Ti} + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$. Проте у складі композиту його компоненти під час такого нагрівання не демонструють значних необоротних змін, оскільки структура та електрофізичні властивості композиту є результатом одночасної дії багатьох стимульованих підвищеною температурою процесів, а саме, десорбції домішок з ТРГ, розкладу гідриду Ti та дифузії гідрогену з відновленням ним оксиду Ti на поверхні металевих частинок та швидкого окислення Ti під час дослідів на повітрі, переносу зарядів між складовими композиту тощо. Результатом їх спільної дії є стабілізація електрофізичних властивостей композитного матеріалу під дією температури.

6. За результатами аналізу температурних залежностей питомої електропровідності композиту гідрогенізований $\text{Ti} + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$ встановлено енергії активації електрокінетичних явищ у досліджуваному матеріалі до та після його відпалу впродовж 1,5 год у вакуумі за температур $\cong 700$ та 900 К . Показано, що за малих температур вимірювання електропровідності відбувається збудження вільних носіїв заряду з домішкових рівнів, а за вищих температур — активація міжзонних переходів у перехідному металі. Аналіз залежності енергій активації від ступеня стиснення досліджуваного матеріалу після відпалу у вакуумі за температури $\cong 700 \text{ К}$ продемонстрував електронну природу утворення композиту та надав опосередковане експериментальне підтвердження важливості ролі інтерфейсів між різними складовими композиту та переносу зарядів через них. Вакумний відпал за $\cong 900 \text{ К}$ призводить до деградації композитного матеріалу через початок

деструкції ТРГ, що відображається у зменшенні питомої електропровідності зразка. Вакуумний відпал приводить до втрати композитом термічної стабільності його електрофізичних властивостей, але не викликає суттєвої зміни морфології та структури поверхні зразка, як це має місце за відпалу концентрованим сонячним світлом.

7. Методом ФЕРС показано, що композит $\text{Ti} + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$ має меншу роботу виходу порівняно з вихідними компонентами, що підтверджує значну перебудову електронної структури при утворенні композитного матеріалу. Стверено катоди з композиту $\text{Ti} + 0,53 \text{ мас. \% ТРГ}$, на яких за температур $170\text{--}350^\circ\text{C}$, що у 3–5 разів нижчі за робочі температури традиційних ТЕП з тугоплавких металів, спостерігалися напруга та, вперше, постійний струм у замкненому електричному колі без прикладання додаткової зовнішньої різниці потенціалів, що є експериментальним підтвердженням можливості створення «холодних» катодів для фототермоemisійних перетворювачів низькотемпературної енергії, в тому числі концентрованого сонячного світла.

8. Виявлено зміну морфології поверхні досліджуваного композитного катоду під дією концентрованого сонячного випромінювання та спричинених ним значних температур. Критичними для ініціалізації процесів структурної перебудови поверхні композитних зразків є температури вище 150°C , за яких утворюються нові вуглецеві наноструктури на металевих частинках. Ці наноструктури мають вигляд окремо розташованих бурулькоподібних наростів з діаметрами 20–80 нм і можуть забезпечити при подальшій експлуатації катоду суттєве збільшення внеску від автоелектронної емісії. Поява на поверхні частинок гідрогенізованого Ti великої кількості нових вуглецевих наноструктур, які утворюють тонкий шар аморфного вуглецю з sp^3 -гібридизованими зв'язками, та дифузія гідрогену з об'єму частинок металу до їх модифікованої поверхні можуть підвищити емісійну ефективність катоду завдяки збільшенню частини його поверхні, що задіяна в роботі завдяки різним механізмам емісії. Показано, що за відсутності цезію емісія не відбувається, як і за температур, що нижчі за температури розкладання солей цезію, які є джерелом останнього у ФТЕП.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ТЕП – термоємистий перетворювач;

ФТЕП – фототермоємистий перетворювач;

ВНС – вуглецеві наноструктури;

ТРГ – терморозширений графіт;

ВНТ – вуглецеві нанотрубки;

РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

ДТА – диференціальний термічний аналіз;

E_g – енергія активації носіїв заряду;

ρ_0 – густина порошкового матеріалу, за якої він переходить в провідний стан;

ρ_k – густина, за якої завершується пружна релаксація;

$\rho_{\max}$ – густина, за якої спостерігається максимальне значення питомої електропровідності;

σ – питома електропровідність;

φ – робота виходу;

α – коефіцієнт термо-ЕРС (Зеєбека);

c – концентрація ВНС;

ϑ_0 – об'ємна частка матриці;

ϑ_1 – об'ємна частка (концентрація) включень;

TdH – дегідрогенізований титан.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Попов, В.В., Гордеев, С.К., Гречинская, А.В., Данишевский, А.М.: Электрические и термоэлектрические свойства нанопористого углерода. Физика твердого тела, 44(4) (2002).
2. Baldan, M.R., Almeida, E.C., Azevedo, A.F., Gonçalves, E.S., Rezende, M.C., Ferreira, N.G.: Raman validity for crystallite size La determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index. Appl. Surf. Sci., 254 (2), 600–603, (2007). DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.06.038
3. McGreevy, R.L, Pusztai, L.: Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures. Mol. Simulat., 1, 359–367 (1988). doi: 10.1080/08927028808080958.
4. Wang, C.C., Wong, C.H.: Short-to-medium range order of Al–Mg metallic glasses studied by molecular dynamics simulations. Journal of alloys and compounds. 509, 10222-10229 (2011).
5. Roux, S.Le, Petkov, V.: ISAACS- interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. J. Appl. Cryst. 43, 181-185 (2010).
6. Sydorchenko, I.M., Shevchenko, N.A., Tsapko, Ye.A., Galstan, I.Ye., Mykhaylova, H.Yu., Len, E.G.: Emission Properties of Cathode Materials Based on LaNi₅–CNT Composites, Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 43(12), 1707–1721 (2021).
7. Mikhailova, G.Yu.: Functionalization of nanocomposites for alternative energy. Bulletin of the National Academy of Sciences of Ukraine. 5, 53–60 (2021).
8. Galstian, I.Ye., Len, E.G., Tsapko, E.A., Mykhailova, H.Yu., Koda, V.Yu., Rud, M.O., Shevchenko, M.Ya., Patoka, V.I., Yakymchuk, M.M., Frolov, G.O.: Low-Temperature Thermionic Converters Based on Metal–Nanostructured Carbon Composites. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 42(4), 451—470 (2020).
9. Fatma Al Ma’Mari, T. Moorsom, G. Teobaldi, W. Deacon, Th. Prokscha, H. Luetkens, S. Lee, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, D. A. MacLaren, M. Flokstra, M.

- Ali, M. C. Wheeler, G. Burnell, Hickey, B. J., Cespedes, O.: Beating the Stoner criterion using molecular interfaces. *Nature*. **524**, 69–73 (2015).
10. Mykhailova, H.Yu., Len, E.G., Galstyan, I.Ye., Tsapko, E.A., Gerasymov, O.Yu., Patoka, V.I., Sidorchenko, I.M., Yakymchuk, M.M.: Electrical and Mechanical Properties of Composites Ti–Carbon Nanotubes. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **42**(4), 575—593 (2020).
 11. Nadaraia, L., Jalabadze, N., Khundadze, L., Rurua, L., Japaridze, M., Chedia, R.: Effects of graphene on morphology, fracture toughness, and electrical conductivity of titanium dioxide. *Diamond and Related Materials*. **114**, 108319 (2021).
 12. Ji, X., Qi, S., Ahmed, R., Rifat, A.A.: *Handbook of Graphene Set*. pp 27–89. Scrivener Publishing (2019)
 13. Wang, L., Liu, S.Y, Gou J.F., et al.: Study on the wear resistance of graphene-modified nanostructured Al₂O₃/TiO₂ coatings. *Applied Surface Science*. **492**, 272–279 (2019).
 14. Drewniak, S., Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Morańska, M., Setkiewicz, M. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors. *Sensors*. **16**, 103 (2016).
 15. Kachmar, A.I., Boichuk, V.M., Budzulyak, I.M., Kotsyubynsky, V.O., Rachiy, B. I., Lisovskiy, R.P.: Effect of synthesis conditions on the morphological and electrochemical properties of nitrogen-doped porous carbon materials. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **27**(9), 669—676 (2019).
 16. Ola, O., Niu, Q., Chen, Y., Xia, Y., Zhu, Y.: Carbon nanotube reinforced nanocomposites for energy conversion and storage. *Journal of Power Sources*. **443**, 227277 (2019).
 17. Sementsov, Y.I., Pyatkovsky, M. L., Prihod'ko, G.P., Ogenko, V.M., Sidorenko, I.G., Yanchenko, V.V.: Some aspects of mechanical characteristics forming in carbon materials based on exfoliated graphite. *Поверхня*, (7-8) 190-214 (2002).
 18. Wen, S., Liu, Sc., Shi, L. et al.: Photo-thermal conversion and Joule heat characteristics of thermal switch via carbon fiber-based composite. *J. Cent. South Univ.* **30**, 2081–2093 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11771-023-5384-7>

19. Wang, Y., Zhao, Q., Zhou, M. et al.: Low-temperature Nanowelding between Graphene and Carbon Nanotubes for High Performance of Polyamide 66 Composites. *Fibers Polym.* 22, 3153–3161 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12221-021-0375-5>
20. Shoukat, R., Khan, M.I.: Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology. *Microsyst Technol* **27**, 4183–4192 (2021).
21. (Под ред.) Пилипского, В., Ярцева, И.: Полипропилен. М. Химия (1967)
22. Bakshi, S.R., Lahiri, D., Agarwal, A.: Carbon nanotubes reinforced metal matrix composites. CRC Press, Boca Raton. p.295 (2011)
23. Han, G.; Zhang W.; Li L.; Du J.; Yan Y.; Geng L.; Tong Y.; Du C.: Progress in the high-temperature synthesis of atomically dispersed metal on carbon and understanding of their formation mechanism. *Energy Mater.* 3, 300013 (2023). <http://dx.doi.org/10.20517/energymater.2022.77>
24. Bachmaier, A., Pippan, R.: Generation of metallic nanocomposites by severe plastic deformation. *International Materials Reviews.* 53(1), 41-62 (2013).
25. Хисамов, Р.Х., Назаров, К.С., Зубаиров, Л.Р., Назаров, А.А., Р.Р. Мулюков и др.: Получение, микроструктура и микротвердость армированных углеродными нанотрубками медных композитов. *Физика твердого тела.* 57(1), 37-42 (2015).
26. Radhamani, A.V., Bhaumik, S., Lau, H.C, Kamaraj, M., Ramakrishna, S.: Investigations on the temperature-dependent tribological behaviour of spark plasma sintered CNT-304 SS self-lubricating nanocomposites, *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces.* 17(3), 224-236, (2023). DOI: 10.1080/17515831.2023.2243426
27. H.S. Nalwa. 2000, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* (Academic Press, San Diego CA), vols. 1-5.
28. Pandey, S., Karakoti, M., Bhardwaj, D., Tatrari, G., Sharma, R., Pandey, L., Lee, M.J., Sahoo, N.G.: Recent advances in carbon-based materials for high-performance perovskite solar cells: gaps, challenges and fulfillment, *Nanoscale Adv.* 5, 1492, (2023). DOI: 10.1039/d3na00005b

29. Qiao, F., Xie, Y., He, G., Chu, H., Liu, W., Chen, Zh.: Light trapping structures and plasmons synergistically enhance the photovoltaic performance of full-spectrum solar cells. *Nanoscale*. 12(3), 1269 (2020).
30. Polman, A., Knight, M., Garnett, E.C., Ehrler, B., Sinke, W.C.: Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*. 352(6283), 4424 (2016).
31. Tervo, E., Bagherisereshki, E., Zhang, Z.: Near-field radiative thermoelectric energy converters. *Frontiers in Energy*. 12(1), 5 (2017).
32. Jia, H., Tao, X., Wang, Y: Flexible and Self-Healing Thermoelectric Converters Based on Thermosensitive Liquids at Low Temperature Gradient. *Advanced Electronic Materials*. 2(7), 600136 (2016).
33. Esfe, M.H., Kamyab, M.H., Valadkhani, M.: Application of nanofluids and fluids in photovoltaic thermal system. *Solar Energy*. 199, 796 (2020).
34. Indira, S.S., Vaithilingam, Ch.A., Chong, K.-K., Saidur, R., Faizal, M., Abubakar, Sh., Paiman, S.: A review on various configurations of hybrid concentrator photovoltaic and thermoelectric generator system. *Solar Energy*. 201, 122 (2020).
35. Sahin, A.Z., Ismaila, K.G., Yilbas, B.S., Al-Sharafi, A.: A review on the performance of photovoltaic/thermoelectric hybrid generators. *Int. J. Energy Res*. 44(5), 3365 (2020).
36. Al-Waeli, A.H.A., Sopian, K., Kazem, H.A., Chaichan, M.T.: Photovoltaic/Thermal (PV/T) systems: Status and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 77, 109 (2017).
37. Huen, P., Daoud, W.A.: Advances in hybrid solar photovoltaic and thermoelectric generators. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 72, 1295 (2017).
38. Fiorino, A., Zhu, L., Thompson, D., Mittapally, R., Reddy, P., Meyhofer, E.: Nanogap near-field thermophotovoltaics. *Nature Nanotech*. 13, 806 (2018).
39. Meir, S., Stephanos, C., Geballe, T.H., Mannhart, J.: Highly-efficient thermoelectronic conversion of solar energy and heat into electric power. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 5, 043127 (2013).

40. Schwede, J., Sarmiento, T., Narasimhan, V., Rosenthal, S.J., Riley, D.C., Schmitt, F., Bargatin, I., Sahasrabuddhe, K., Howe, R.T., Harris, J.S., Melosh, N. A., Shen, Z.-X.: Photon-enhanced thermionic emission from heterostructures with low interface recombination. *Nat. Commun.* 4, 1576 (2013).
41. Kribus, A., Segev, G.: Solar energy conversion with photon-enhanced thermionic emission. *J. Opt.* 18(7), 073001 (2016).
42. Olawole, O.C., De, D.K.: Thermionic conversion of solar energy with graphene as emitter and collector. *J. Photon. Energy.* 8(1), 018001 (2018).
43. Olawole, O.C., De, D.K., Oyedepo, S.O., Olawole, O.F., Joel, E.S.: Current status of thermionic conversion of solar energy. *Current Science.* 118(4), 543-552 (2020).
44. Zhang, X., Ye, Zh., Su, Sh., Chen, J.: Thermionic-Thermoradiative Converters. *IEEE Electron Device Letters.* 39(9), 1429 (2018).
45. Liao, T., Zhang, X., Chen, X., Chen, J.: Near-field thermionic-thermophotovoltaic energy converters. *J. Appl. Phys.* 125, 203103 (2019).
46. Liao, T., Du, J., Guo, J., Chen, X., Chen, J.: Schottky junction-based thermophotovoltaic-thermionic devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53(5), 055503 (2020).
47. Lin, B., Liao, T.: Thermoradiative-Thermionic Hybrid Energy Electron Devices. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 67(3), 1132 (2020).
48. Olawole, C.O., De, D.K.: Thermo-electronic solar power conversion with a parabolic concentrator. *J. Semicond.* 37, 024002 (2016).
49. Schwede, J., Bargatin, I., Riley, D., Hardin, B.E., Rosenthal, S.J., Sun, Yu., Schmitt, F., Pianetta, P., Howe, R.T., Shen, Zh.-X., Melosh, N.A.: Photon-enhanced thermionic emission for solar concentrator systems. *Nature Mater.* 9, 762-767 (2010).
50. Brongersma, M.L., Halas, N.J., Nordlander, P.: Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology.* 10(1), 25 (2015).
51. Wu, Sh., Hogan, N., Sheldon, M.: Hot Electron Emission in Plasmonic Thermionic Converters. *ACS Energy Lett.* 4(10), 2508 (2019).

52. Zhang, Yu., He, Sh., Guo, W., Hu, Yu., Huang, J., Mulcahy, J.R., Wei, W.D.: Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry. *Chem. Rev.* 118(6), 2927 (2018).
53. Hogan, N., Wu, Sh., Sheldon, M.: Photothermalization and Hot Electron Dynamics in the Steady State. *J. Phys. Chem. C.* 124(9), 4931 (2020).
54. Könnemann, F., Chen, I-J., Lehmann, S., Thelander, C., Gotsmann, B.: Thermalization of Hot Carriers After Thermionic Emission Over a Polytype Barrier. *Phys. Rev. Appl.* 13, 054035 (2020).
55. Khalid, K.A.A., Leong, T.J., Mohamed, K.: Review on Thermionic Energy Converters. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 63, 2231 (2016).
56. Mykhailova, H.Yu., Nishchenko, M.M., Kovalchuk, B.V., Mikhalenkov, V.S., Koda, V.Yu.: Conductivity of a Mechanical Mixture $\text{LaNi}_5 + c$ wt. % CNT. *Universal J. Mater. Sci.* 4(5), 109 (2016).
57. Xiao, WJ, Cheng, M., Liu, Y., Wang, J., Zhang, GX, Wei, Z., Li, L., Du, L., Wang, GF, Liu, HD: Functional Metal/Carbon Composites Derived from Metal–Organic Frameworks: Insight into Structures, Properties, Performances, and Mechanisms *ACS Catal.* 13(3), 1759–1790 (2023). <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04807>
58. Nishchenko, M.M., Shevchenko, N.A., Tsapko, Ye.A., Frolov, G.A., Sartinskaya, L. L.: *NanoStudies.* 7, 95 (2013).
59. Eletsii, A.V.: Carbon nanotubes and their emission properties. *Phys. Usp.* 45, 369 (2002).
60. Morozov, S.V., Novoselov, K.S., Geim, A.K.: Electron transport in graphene. *Phys. Usp.* 51, 744 (2008)
61. Krainsky, I.L., Asnin, V.M., Mearini, G.T., Dayton, J.A., Jr., Negative-electron-affinity effect on the surface of chemical-vapor-deposited diamond polycrystalline films. *Phys. Rev. B.* 53, R7650(R) (1996).
62. Krainsky, I. L., Asnin, V. M.: Negative electron affinity mechanism for diamond surfaces. *Appl. Phys. Lett.* 72(20), 2574 (1998).

63. Arkhipov, A.V., Gabdullin, Gnuchev, N.M., Davydov, S.N., Krel, S.I., Loginov, B.A.: Field-induced electron emission from nanoporous carbon of various types. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*. 1(1), 47 (2015).
64. Xiaoa, G., Zhenga, G.H., Qiub, M., Lib, Q., Li, D.S., Nia, M.J.: Thermionic energy conversion for concentrating solar power. *Applied Energy*. 208, 1318-1342 (2017).
65. Iijima, S.: Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56-58 (1991).
66. de Jonge, N., Bonard, J.M.: Carbon nanotube electron sources and applications. *Phil. Trans. R. Soc. London. A*. 362, 2239-2266 (2004).
67. Goze, C., Vaccarini, L., Henrard, L. et al.: Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes. *Synthetic Metter*. 103, 2500-2501 (1999).
68. Nojeh, A.: Carbon Nanotube Electron Sources: From Electron Beams to Energy Conversion and Optophononics. *ISRN Nanomaterials*, 879827 (2014).
69. Arico, A., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M., van Schalkwijk, W.: Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nat Mater*. 4(5), 366-377 (2005).
70. Wang, S., Cao, K., Xu, L. et al.: Carbon nanotubes/reduced graphene oxide composites as electrode materials for supercapacitors. *Appl. Phys. A*. 128, 81 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05231-z>
71. Shinde, P.V., Samal, R. & Rout, C.S.: Comparative Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction Studies of Spinel NiFe₂O₄ and Its Nanocarbon Hybrids. *Trans. Tianjin Univ*. 28, 80–88, (2022). <https://doi.org/10.1007/s12209-021-00310-x>
72. Sharma, M., Alvi, P. A., Gupta, S. K., & Negi, C. M. S.: The optoelectronic behavior of reduce graphene oxide-carbon nanotube nanocomposites. *Synthetic Metals*. 281, 116892, (2021). <https://doi:10.1016/j.synthmet.2021.11689>
73. Yang, X.Y., Li, S.J, Zhang, J., Wang, X.M., Wang, Y.Z., Zhao, J.G.: A Low-Temperature Heat Output Photoactive Material-Based High-Performance. *Thermal Energy Storage Closed System Materials*. 14, 1434 (2021).

74. Antiohos, D., Romano M., Chen, J., Razal, J.M.: Nanotubes for Energy Applications. (ed. Satoru Suzuki) Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites. 495-537, IntechOpen (2013)
75. Wang, X., Huang, Y.T., Liu, C., Mu, K.Y, Li, K.H., Wang, S.J., Yang, Y., Wang, L., Su, C.H., Feng, S.P.: Direct thermal charging cell for converting low-grade heat to electricity. NATURE COMMUNICATIONS. 10, 4151 (2019).
76. Hata, S., Kusada, M., Yasuda, S., Du, Y., Shiraishi, Y., Toshima, N.: Enhancement of p-type thermoelectric power factor by low-temperature calcination in carbon nanotube thermoelectric films containing cyclodextrin polymer and Pd. Appl. Phys. Lett. 118, 243904, (2021).
77. Chen, X., Tang, Z.D., Gao, Z.D., Chen, S.Y., Wang, G.: Phase Change Materials for Electro-Thermal Conversion and Storage: From Fundamental Understanding to Engineering. iScience. 23(6), 101208 (2020).
78. Babu, V., Pineda, R.F., Ahmad, T., Alvarez, A.O., Castriotta, L.A., Di Carlo, A., Fabregat-Santiago, F., Wojciechowski, K.: Improved Stability of Inverted and Flexible Perovskite Solar Cells with Carbon Electrode. ACS Applied Energy Materials. 3 (6), 5126-5134 (2020).
79. Blackburn, J.L., Ferguson, A.J., Cho, C., Grunlan, J.C.: Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices. Advanced Materials. 30(11), 1704386 (2018).
80. Спосіб визначення поперечної електропровідності порошку з анізотропією форми частинок: пат. 94148 Україна : G01N 27/02 (2006.01) / Нищенко, М.М., Михайлова, Г.Ю., Шевченко, М.Я. /заявл. 16.06.2014; опубл. 27.10.2014, Бюл. №20. – 3 стор.
81. Царев, М.В., Мокрушин, В.В., Стеньгач, А.В., Кремзуков, И.К., Иванов, Д.Г.: Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом контроля его электрического сопротивления. Материалы конференции «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM 08». 197–201 (2008).

82. Kim, H., Popov, B.N.: Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method. *Journal of Power Sources*. 104(1), 52-61 (2002).
83. Zheng, J.P., Huang, J., Jow, T.R.: The limitations of energy density for electrochemical capacitors. *Journal of the electrochemical Society*. 144(6), 2026 (1997).
84. Nishchenko, M.M., Mykhailova, H.Yu., Prihodko, G.P., Dashevskiy, M.M., Nakonechna, O.I.: Peculiarities of Electrical Conductivity of Metal/Carbon Nanotubes Array. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40(6), 749-758 (2018). <https://doi.org/10.15407/mfint.40.06.0749>.
85. Mykhailova, H., Yakymchuk, M., Galstian, I., Len, E., Gerasimov, O.: Modification of the properties of nanocomposites based on carbon nanostructures *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. 7(2), 46-48 (2021).
86. Kanagaprabha, S., Rajeswarapalanichamy, R., Iyakutti, K.: First Principles Study of Titanium Hydrides, TiH_n : $n = 1, 2, 3$; Energetics and Phase Transition. *Walailak Journal of Science and Technology*. 11(6), 525-536, (2014).
87. Odelevskiy, V.I.: Raschet Obobshchennoy Provodimosti Geterogennykh Sistem [Calculation of the Generalized Conductivity of Heterogeneous Systems]. *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, 21(6), 667–677 (1951).
88. Mokrushin, V.V., Tsarev, M.V.: Resistivity measurements for characterization of SHS powders. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 16(2), 96–104 (2007). <https://doi.org/10.3103/S1061386207020070>
89. Жуков, В.П., Чулков, Е.В.: Ab initio расчеты электрон-фононного взаимодействия и характеристик больших поляронов в рутиле и анатазе. *Физика твердого тела*. 56(7), 1254–1261 (2014).
90. Vergniory, M.G., Elcoro, L., Felser, Regnault, N., Bernevig, B.A., Wang, Z.: A complete catalogue of high-quality topological materials. *Nature*. 566, 480–485 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41586-019-0954-4>

91. Бельская, Э.А., Кулямина, Е.Ю.: Электросопротивление титана в области температур 290–1800 К. Теплофизика высоких температур. 45(6), 862–874 (2007).
92. Perssonand, C., FerreiraSilva, A.: Strong polaronic effects on rutile TiO₂ electronic band edges. Appl. Phys. Lett. 86, 231912 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1940739>
93. Гриценко Д.В., Шаймеев С.С., Атучин В.В., Григорьева Т.И., Покровский Л.Д., Пчеляков О.П., Гриценко В.А., Асеев А.Л., Лифшиц В.Г.: Двухзонная проводимость TiO₂. Физика твердого тела. 48(2), 210–213 (2006)
94. Lihtorovich, S.P., Nishchenko, M.M., Galstyan, I.E., Rudenko, E.M., Korotash, I.V., Rzheshhevskaya, O.I., Prihod'ko, G.P., Gavriilyuk, N.A.: Influence of nanotubes on the parameters of nanopores and radio absorption at a frequency of 2 Hz in uoroplastic F4. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 32(4), 475 (2010).
95. Xue, G., Zhong, J., Gao, Sh., Wang, B.: Correlation between the free volume and thermal conductivity of porous poly(vinyl alcohol)/reduced graphene oxide composites studied by positron spectroscopy. Carbon. 96, 871 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.041>
96. Awad, S., El-Gamal, S., El Sayed, A. M., Abdel-Hady, E.E. Physical properties of the organic polymeric blend (PVA/PAM) modified with MgO nanofillers. Polym Adv Technol. 53(20), 2831-2847 (2019). <https://doi.org/10.1177/0021998319840802>
97. Hao, B., Tao, Z., Yan, X., Liu, W., Luo, Y., Liu, Z., Jiang, D.: Synthesis and wave absorption characterization of SiC nanowires/expanded graphite composites. Carbon. 196, 540–551 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.022>
98. Qi, X., Xu, J., Hu, Q., Deng, Y., Xie, R., Jiang, Y., Zhong, W., Du, Y.: Metal-free carbon nanotubes: synthesis, and enhanced intrinsic microwave absorption properties. Scientific Reports. 6, 28310 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep28310>
99. Tao, S. J.: Positronium Annihilation in Molecular Substances. Chem. Phys. 56(11), 5499 (1972). <https://doi.org/10.1063/1.1677067>
100. Jean, Y.C., Van Horn, J.D., Hung, H.S., Lee, K.-R.: Perspective of Positron Annihilation Spectroscopy in Polymers. Macromolecules. 46(18), 7133–7145 (2013). <https://doi.org/10.1021/ma401309x>

101. Klym, H., Karbovnyk, I., Piskunov, S., Popov, A.I.: Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Insight on Free Volume Conversion of Nanostructured MgAl₂O₄ Ceramics. *Nanomaterials*. 11(12), 3373 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11123373>
102. Klym, H., Ingram, A., Shpotyuk, O., Hotra, O., Popov, A.I.: Positron trapping defects in free-volume investigation of Ge–Ga–S–CsCl glasses. *Radiation Measurements*, 90, 117–121 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.01.023>
103. Klym, H., Ingram, A., Shpotyuk, O., Hadzaman, I., Solntsev, V., Hotra, O., Popov, A.I.: Positron annihilation characterization of free volume in micro- and macro-modified Cu_{0.4}Co_{0.4}Ni_{0.4}Mn_{1.8}O₄ ceramics. *Low Temperature Physics*. 42(7), 601–605 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4959021>
104. Tsapko, E.A., Galstian, I.Ye.: Positron Spectroscopy Study of Structural Defects and Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *Progress in Physics of Metals*. 21, 153–179 (2020). <https://doi.org/10.15407/ufm.21.02.153>
105. Nishchenko, M.M., Tsapko, E.A., Lisunova, Yu.V., Prikhod'ko, G.P., Danilenko, N.I.: Electron-positron annihilation in carbon nanotubes. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2, 186–191 (2011). <https://doi.org/10.1134/S2075113311020158>
106. Poperenko, L.V., Stashchuk, V.S., Hajkevich, I.A., Odarich, V.A.: Diagnostics of surface with polarized light: Monograph, Vidavnicho-polyagrafichnij centr «Kiïvs'kij universitet», 336 (2007).
107. Yang, M.K., French, R.H., Tokarsky, E.W.: Optical properties of Teflon® AF amorphous fluoropolymers. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*. 7(3), 033010, (2008). <https://doi.org/10.1117/1.2965541>
108. Awad, S., El-Gamal, S., El Sayed, A.M., Abdel-Hady, E.E.: Characterization, optical, and nanoscale free volume properties of Na-CMC/PAM/CNT nanocomposites. *Polym Adv Technol*. 31, 1–12, (2019). <https://doi.org/10.1002/pat.4753>
109. Nischenko, M.M., Tsapko, E.A., Prikhod'ko, G.P., Sementsov, Yu.I.: Positron spectroscopy of polypropylene composites with carbon nanotubes. *ICHMS'2007. Sudak-Crimea-Ukraine* 22–28:610–611

110. Garkusha, O.M., Makhno, S.M., Prikhodko, G.P., Sementsov, Yu.I., Cartel, M.T.: Structural features and power of polymer nanocomposites at low concentrations of filler. *Chem., Phys. and Techn. of the Surface*. 1(1), 103–110 (2010).
111. Urbach, F.: The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* 92, 1324 (1953).
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
112. Hassanien, A.S., Akl, A.A.: Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures*, 89, 153–169 (2016). 10.1016/j.spmi.2015.10.044
113. Ermolaev, G.A., Tsapenko, A.P., Volkov, V.S., Anisimov, A.S., Gladush, Y.G., Nasibulin, A.G.: Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films. *Appl. Phys. Lett.* 116, 231103 (2020).
<https://doi.org/10.1063/5.0012933>
114. Zhong, J., Ding, Y., Gao, F., Wen, J., Zhou, J.Y., Zheng, W.B., Shen, L., Fu C.Q., Wang, B.: Free volume correlation with electrical conductivity of polycarbonate/reduced graphene oxide nanocomposites studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Inc. J. Appl. Polym. Sci.* 136, 48207 (2019).
<https://doi.org/10.1002/app.48207>
115. Bernaerts D.: In *Physics and Chemistry of fullerenes and Derivates*, WorldScientific, Singapore 5, 551-559 (1995).
116. Tritt T.M.: Thermoelectrics Run Hot and Cold. *Science*. 272(5266), 1276-1277 (1996).
117. Ашкинази, Л.А., Петров, В.С.: Материалы электронных эмиттеров. Ч.II. Термоэлектронные катоды. Учебное пособие. М.: Московский институт электроники и математики (1997).
118. Золотухин, И.В., Голев, И.М., Попов, А.А., Иевлев, В.П.: Термоэлектрические свойства нанотрубных и фрактальных углеродных депозитов. *Письма в ЖТФ*. 28(16), 32-36 (2002).
119. Мавринский, А.В., Андрийчук, В.П., Байтингер, Е.М.: Известия Челябинского научного центра. 16(3), 14-28 (2002).

120. Аникеев, В.В., Нищенко, М.М., Цапко, Е.А., Архипов, Е.И., Шевченко, Н.А., Патока, В.И., Приходько, Г.П.: Влияние деформации и отжига на термо-ЭДС углеродных нанотрубок. *Металлофизика и новейшие технологии*, 33(10), 1315-1322 (2011).
121. Нищенко, М.М., Михайлова, Г.Ю., Архипов, Е.И., Кода, Ю.В., Приходько, Г.П., Семенцов, Ю.И.: Электропроводность массива многослойных углеродных нанотрубок в процессе деформации сжатием. *Металлофизика и новейшие технологии*. 31(4), 437-443 (2009).
122. Нищенко, М.М., Лихторович, С.П.: Электронно-позитронная аннигиляция в многослойных углеродных нанотрубках. *Збірник наукових праць: “Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології”*. Академперіодика. 2(3), 983 – 991 (2004).
123. Campbell, M. F., Celenza, T. J., Schmitt, F., Schwede, J. W., Bargatin, I.: Progress Toward High Power Output in Thermionic Energy Converters. *Advanced Science*. 8(9), 2003812 (2021). <https://doi.org/10.1002/advs.202003812>
124. James, M. C., Fogarty, F., Zulkharnay, R., Fox, N. A., May, P. W.: A Review of Surface Functionalisation of Diamond for Thermionic Emission Applications. *Carbon*. 171, 532-550 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.09.019>
125. Михайлова, Г.Ю.: Функціоналізація нанокompозитів для альтернативної енергетики. *Вісник Національної академії наук України*. 5, 53–60 (2021). <https://doi.org/10.15407/visn2021.05.054>
126. Mykhailova, H.Yu., Len, E.G., Yakymchuk, M.M., Dekhtyarenko, V.A., Galstian, I.Ye., Shevchenko, M.Ya., Gerasymov, O.Yu., Tsapko, E.A., Patoka, V.I., Rud, M.O.: Electrophysical Properties of Composites Based on Hydrogenated Titanium with Different Contents of Thermally Expanded Graphite, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 44(11), 1395 (2022).
127. Vult, A.Ya., Eidelman, E.D., Dideikin, A.T.: Thermoelectric Effect in Field Electron Emission from Nanocarbon. *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. vol. 192, pp. 383-394, Springer, New York (2005)

128. Robertson, J.: Amorphous carbon cathodes for field emission display. *Thin Solid Films*. 296(1–2), 61–65 (1997)
129. Richardson, O. W.: On the Negative Radiation from Hot Platinum. *Proc. of the Cambridge Philosophical Society. Mathematical and Physical Sciences*, 11, 286–295 (1901).
130. Einstein, A., Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, in: *Annalen der Physik*, 17, p. 132–140, (1905).
131. Schottky, W. Über kalte und warme Elektronenentladungen. *Z. Physik* 14, 63–106 (1923). <https://doi.org/10.1007/BF01340034>
132. Fowler, R.H., Nordheim, L.: Electron emission in intense electric fields. *Proc. R. Soc. Lond. A*. 119(781), 173 (1928).
133. Chai, G., Chow, L.: Electron emission from the side wall of an individual multiwall carbon nanotube. *Carbon*. 45(2), 281–284 (2007).
134. Reikh, K.V., Eydelman, E.D., Vult, A.Ya.: Определение разности температур в углеродных нанотрубках при полевой эмиссии. *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*. 77(7), 123–126 (2007).
135. Reikh, K.V., Eydelman, E.D., Dideikin, A.T., Vult, A.Ya.: Определение оптимального вакуума при полевой эмиссии из алмазоподобной пленки. *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, 2008, 78(2), 119–122 (2008).
136. Yarygin, V. I.: Experimental Studies of Properties of Excited States of Cesium (Rydberg Matter) in the Interelectrode Plasma of a Low-Temperature Thermal to Electric Energy Thermionic Converter. *J. Clust. Sci.* 23: 77–93 (2012). <https://doi.org/10.1007/s10876-012-0443-5>
137. Mustafaev, A. S., Yarygin, V. I., Soukhomlinov, V. S., Tsyganov, A. B., Kaganovich, I. D.: Nano-size effects in graphite/graphene structure exposed to cesium vapor. *Journal of Applied Physics*. 124: 123304, (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5037028>
138. Sidorchenko, I. M., Shchur, D. V., Nishchenko, M. M., Shevchenko, N. A., Bogolepov, V. A., Dubovoy, A. G.: Formation of effective emitters of electrons under laser evaporation of oriented carbon nanotubes. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 10(1), 169 (2012).