

УДК 66.045.34+621.763

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-304-311

А. А. Шульженко, член-корр. НАН Украины; **А. Н. Соколов**, канд. техн. наук¹;
L. Jaworska, dr hab. inż.²; **В. Г. Гаргин**, канд. техн. наук;
Е. Ф. Кузьменко, инж.; **Л. А. Романко**, канд. техн. наук;
Э. Н. Луцак, **А. А. Шульженко**, **Н. А. Русинова**, инженеры¹

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2,
04074 г. Киев, e-mail: kybor@ism.kiev.ua

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology, 37a Wroclawska st, 30-011 Krakow,
Poland, e-mail: lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

СВОЙСТВА КОМПОЗИТА С МЕДНОЙ МАТРИЦЕЙ И ДОБАВКОЙ N-СЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Изучено влияние добавки n-слойного графена на физические свойства (плотность, электропроводность, теплопроводность) образцов меди, спеченных при высоком давлении и температуре. Показано, что добавка графена Gp(4) к медному порошку в количестве 0,2–0,4 % (по массе) позволяет на 14–37 % увеличить значение теплопроводности образцов. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности исследований по легированию меди n-слойным графеном с целью получения конструкционных материалов с повышенной теплопроводностью. Полученные экспериментальные данные также будут важной составляющей при разработке технологии получения с использованием техники высоких давлений композитов алмаз–медь с добавкой n-слойного графена с высокой теплопроводностью.

Ключевые слова: n-слойный графен, медь, давление, температура, теплопроводность

Электроника за последние два десятилетия стала одним из наиболее бурно развивающихся секторов мировой экономики. При этом для поддержания темпов развития актуальной задачей является создание более совершенных технологий охлаждения, чтобы компенсировать увеличение плотности мощности, а также уменьшение веса и размеров электронных устройств [1]. При разработке таких технологий традиционно использовали такие материалы, как Cu–W, AlN, BeO и композиты на основе Al–SiC, имеющие удельную теплопроводность на уровне 200 Вт/(м·К). Природный алмаз, содержащий менее 100 ppm азота, имеет теплопроводность 2000 Вт/(м·К). Известны композиционные материалы на основе меди и алмаза, имеющие теплопроводность до 900 Вт/(м·К), которые были получены в условиях высокого давления (8 ГПа) и температуры (1800 °С) [2]. Применение высокого давления при спекании алмазных композитов обеспечивает образование прочного алмазного каркаса.

Ранее было установлено, что использование меди и ее соединений, таких как оксиды или малахит (Cu₂(CO₃)(OH)₂), способствует превращению графита в алмаз [3], что было позднее подтверждено в работе [4].

Известно, что использование растворителей углерода, таких как Co, Ni и др., при спекании алмазных порошков в НРНТ условиях способствует образованию прочного алмазного каркаса. Такую же роль выполняет и медь при спекании алмазного композита.

Следует отметить, что медь, благодаря высокой теплопроводности, является также одним из наиболее популярных материалов, используемых для отвода тепла в электронных устройствах, и широко используется при изготовлении радиаторов, распределителей тепла и

тепловых труб. Однако из-за того, что медь обладает большим удельным весом и большим коэффициентом теплового расширения, ее использование становится проблематичным в случае охлаждения кремния и других полупроводников. Поэтому прилагают активные усилия по преодолению существующих ограничений ее применения в разрабатываемых усовершенствованных системах охлаждения электронных устройств, обладающих высокой удельной мощностью при миниатюрных размерах и весе.

Поэтому, когда стали коммерчески доступными низкоразмерные углеродные материалы (углеродные нанотрубки, графены), обладающие уникальными теплофизическими характеристиками, начались широкомасштабные научные исследования по их использованию в качестве модификаторов медной матрицы [5–12].

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что при использовании традиционных методов порошковой металлургии при получении композита металл–графен в большинстве случаев конечный композит имел худшие физические свойства, чем исходный металл [13]. Это обусловлено, во-первых, плохой связью между графеновыми чешуйками и металлами, поскольку графен склонен отделяться от частиц металла из-за его плохого сродства к металлу, а также отсутствию эффективного противодействия агломерации графена в металлической матрице, и, во-вторых, относительно высокой температурой обработки (более 1000 °С в случае меди), при которой графен легко разлагается или разрушается. Для достижения наилучших физических свойств графеновые чешуйки должны быть однородно диспергированы в металлической матрице без значительного термического повреждения или превращения в карбиды металлов во время уплотнения и спекания, при этом при ориентации графена в плоскости, параллельной направлению теплового потока, обеспечивается максимальное значение теплопроводности, а случайная ориентация является благоприятной для достижения более высокой изотропной теплопроводности композита [7]. Также было установлено важное значение как линейных, так и латеральных размеров чешуек n-слоеного графена на формирование величины теплопроводности композита на основе меди. Экспериментально и расчетными методами было показано, что с увеличением латеральных размеров (числа слоев в n-слоеном графене) растет теплопроводность композита, при этом тепловое сопротивление границы раздела графен–медь не является ограничивающим фактором [11, 12], но, с другой стороны, в случае уменьшения линейных размеров чешуек возрастает как общее число контактов, так и число дефектов на границах раздела графен–медь, что в конечном итоге повышает тепловое сопротивление этих границ и снижает теплопроводность композита [7].

Поэтому успешные эксперименты по получению композитов металл–графен и, в частности, медь–графен, были проведены с использованием различных методов осаждения (CVD, PVD). Так, в частности, было экспериментально установлено, что при нанесении графена на медные пленки в зависимости от условий осаждения и свойств графена теплопроводность пленки увеличивается на 24–57 % [7–9].

Методом искрового плазменного спекания были получены объемные композиты на основе меди с добавкой нанопластинок графита, теплопроводность которых была на 25% выше, чем у меди [11].

Нами ранее было установлено [14], что воздействие высоких давлений и температур в присутствии растворителя углерода на n-слоеный графен, имеющий менее четырех слоев, не приводит к фазовым превращениям в нем, а имеет место некоторое упорядочение исходно разупорядоченных относительно друг друга наноразмерных слоев графена. Этот экспериментальный факт указывает на перспективность использования техники высоких давлений для получения композитов на основе меди с добавкой n-слоеных графенов с однородно диспергированными и выравненными нанопластинками графена в металлической матрице.

Цель настоящей работы – исследование возможности повышения теплопроводности массивных образцов меди за счет добавки n-слойных графенов при спекании в условиях высоких давлений и температур.

Такие исследования актуальны, поскольку полученные результаты будут представлять большой интерес при дальнейшей разработке технологии получения с использованием техники высоких давлений композитов алмаз–медь с n-слойным графеном с высокой теплопроводностью.

Исходные материалы и методики исследований

В экспериментах использовали порошок медный электролитический стабилизированный марки ПМС-1 чистотой не менее 99,5% и насыпной плотностью 1,25–2,00 г/см³ [15], а также два образца n-слойного графена – порошок графена марки Gn(4) (фирма «Cheap Tubes Inc.», США), частички которого состоят из нанопластинок, представляющих собой стопку, в которой менее четырех слоев графена [16], и порошок графена марки N002-PDR (фирма «Angstrom Materials», Корея), представляющих собой стопку, в которой менее трех слоев графена [17]. Удельный насыпной объем у порошка графена марки N002-PDR значительно больше, чем у порошка марки Gn(4).

Шихту, состоящую из медного порошка с добавкой графена, а также только медного порошка, размещали в ячейке высокого давления (см. рис. 1) и спекали при высоких давлениях на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН с использованием аппарата высокого давления типа «гороид» конструкции ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины с диаметром центрального углубления 30 мм при давлении 7 ГПа и температуре 1350 °С в течение 20 с. Эти технологические параметры обеспечивали плавление меди.

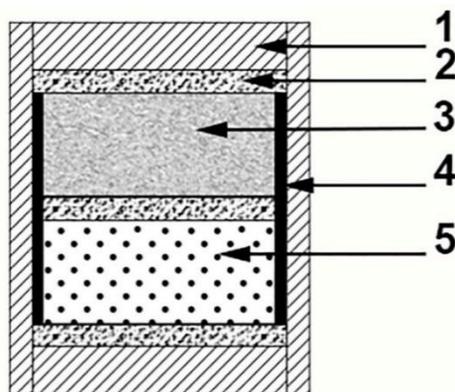


Рис. 1. Схема сборки ячейки высокого давления: 1 – графит; 2 – гексагональный нитрид бора; 3 – медный порошок; 4 – экран из ниобия; 5 – смесь медного порошка и n-слойного графена

Полученные образцы представляли собой диски высотой 2 мм и диаметром 10 мм.

У полученных композитов на основе меди с добавкой n-слойных графенов и образца меди без добавки графена были определены плотность и удельное электросопротивление.

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания с использованием весов PS210/C/1 фирмы «Radwag» (Польша), оснащенных приспособлением для измерения плотности.

Измерения электрического сопротивления полученных образцов композитов на основе меди с добавкой n-слойных графенов проводили согласно методике, описанной в [18]. В процессе измерения образец зажимается непосредственно между измерительными электродами, при этом измерялись объемные характеристики образца. Величина

сопротивления определялась на омическом участке вольтамперной характеристики и рассчитывалась по формуле:

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

где R – сопротивление образца (Ом); ρ – удельное электросопротивление (Ом·см); l – длина образца; S – площадь поперечного сечения образца (см²).

Значения теплопроводности образцов определяли с помощью измерителя теплопроводности ИТ-02Ц, предназначенного для экспериментального определения удельной теплопроводности материалов контактным методом. Схема измерительной ячейки датчика показана на рис. 2.

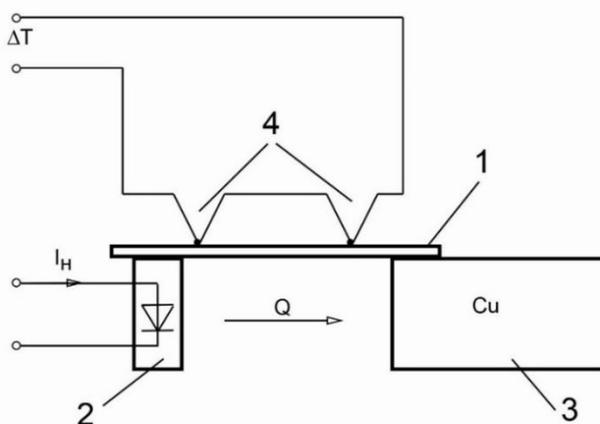


Рис. 2. Элементы измерительной ячейки: 1 – образец; 2 – нагреватель; 3 – охладитель; 4 – термопары (Q – направление теплового потока, I_n – ток нагревателя)

При измерении теплопроводности исследуемый образец в виде пластинки (диска) расположен горизонтально, нагреватель и охладитель касаются нижней, а две дифференциально включенные термопары – верхней его поверхности, и измеряют градиент температур ΔT . Тепловой поток распространяется горизонтально, и, если длина пластинки на порядок больше толщины, то в первом приближении его можно считать равномерным. Если толщина пластинки соизмерима с длиной, распределение теплового потока по объему образца будет неравномерным. В этом случае тепловой поток и, соответственно, градиент на верхней поверхности образца будет меньше, что приведет к погрешности измерений. В конструкции и схеме прибора реализована возможность вводить поправки, учитывающие толщину образца.

Тестовые измерения теплопроводности образцов из алюминия диаметром 10 и толщиной 1–3 мм показали, что при толщине образца до 2 мм полученные значения теплопроводности совпадают со справочными данными. Тем не менее, учитывая неравномерность теплового потока, возникающего в образцах с увеличением их толщины, измерение теплопроводности проводили методом сравнения с эталонным образцом того же размера из материала, теплопроводность которого известна. В наших экспериментах использовали эталонный диск из химически чистой меди (99,9%), теплопроводность которой согласно табличным данным составляла 400 Вт/(м·К).

Результаты измерений

Как показали измерения, плотность полученных при высоком давлении и температуре образцов композитов на основе меди с добавкой n -слойных графенов составила $8,82 \pm 0,02$ г/см³, а образца без добавки n -слойных графенов – $8,77 \pm 0,02$ г/см³. Некоторое увеличение значения плотности в первом случае объясняется особенностями формирования при высоком давлении композитов с добавкой n -слойных графенов [19], а именно, с участием графена

формируется более плотная и однородная структура материала вследствие уменьшения трения и заклинивания между медными частицами в процессе холодного уплотнения медного порошка при высоком давлении.

Удельное электросопротивление образцов композитов на основе меди с добавкой п-слоистых графенов составила $1,1 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а без добавки п-слоистых графенов – $2,5 \cdot 10^{-7}$ Ом·см. При этом, как показали измерения, удельное электросопротивление эталона меди имело значение $8,4 \cdot 10^{-8}$ Ом·см (согласно справочным данным, удельное электросопротивление меди при комнатной температуре составляет $1,725 \cdot 10^{-8}$ Ом·см [20]).

Результаты измерений теплопроводности образцов композитов на основе меди с добавкой и без добавки п-слоистых графенов приведены в таблице [21].

Теплопроводность образцов меди с добавкой графена

Марка графена	Содержание п-слоистого графена, % (по массе)	Теплопроводность, Вт/(м·К)
–	–	401*
–	–	401±7**
Gn(4)	0,2	550±12
Gn(4)	0,4	457±11
Gn(4)	0,8	417±7
Gn(4)	2,0	402±9
N002-PDR	0,2	399±6

* – теплопроводность эталона меди [20]

** – теплопроводность образца из меди, полученного в НРНТ условиях

Как следует из приведенных данных, добавка графена Gn(4) к медному порошку в количестве 0,2–0,4 % (по массе) позволяет на 14–37 % увеличить значение теплопроводности образцов. При дальнейшем повышении доли графена Gn(4) эффект резко снижается и при 2,0 % (по массе) практически отсутствует. Добавка графена марки N002-PDR не оказывала влияния на теплопроводность образца, что, по-видимому, связано с существенно меньшими (на порядок) размерами пластинок графена в порошке, что коррелирует с выводом работы [7] о влиянии линейных размеров чешуек п-слоистых графенов на величину теплопроводности.

Экспериментально было также установлено, что если перед измерением теплопроводности на торцы образцов нанести способом натирания слой порошка графена Gn(4), то это способствует увеличению теплопроводности на 10–30 %, что коррелирует с выводами, полученными в работе [10].

Таким образом, с использованием техники высоких давлений получен композит на основе меди с добавкой п-слоистых графенов, плотность которого составила $8,82 \pm 0,02$ г/см³, удельное электросопротивление – $1,1 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а теплопроводность в зависимости от содержания п-слоистого графена достигает 550 ± 12 Вт/(м·К).

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности исследований по легированию меди п-слоистым графеном, практическим результатом которых является получение конструкционных материалов на основе меди с п-слоистым графеном (в том числе и без использования техники высоких давлений), имеющих повышенную теплопроводность (например, проволока, электроконтакты с высокой теплопроводностью для силовой электроники).

Повышение величины теплопроводности композита на основе меди с добавкой n-слоистого графена обеспечивается благодаря упорядочению исходно разупорядоченных относительно друг друга наноразмерных слоев графена в композитной матрице в условиях высокого давления и температуры, что проявляется на спектрах рентгеновской дифракции [14].

Полученные экспериментальные данные также будут важной составляющей при разработке технологии получения с использованием техники высоких давлений композитов алмаз–медь с добавкой n-слоистого графена с высокой теплопроводностью.

Досліджено вплив добавки n-шарового графена на фізичні властивості (густина, електропровідність, теплопровідність) зразків міді, спечених за високого тиску і температури. Показано, що добавка графена Gn (4) до мідного порошку в кількості 0,2–0,4% (за масою) дозволяє на 14–37% збільшити значення теплопровідності зразків. Отримані результати свідчать про перспективність досліджень з легування міді n-шаровим графеном з метою отримання конструкційних матеріалів з підвищеною теплопровідністю. Отримані експериментальні дані також будуть важливою складовою при розробці технології отримання з використанням техніки високих тисків композитів алмаз–мідь з добавкою n-шарового графена з високою теплопровідністю.

Ключові слова: n-шаровий графен, мідь, тиск, температура, теплопровідність

A. A. Shulzhenko, A. N. Sokolov¹, L. Jaworska², V. G. Gargin, E. F. Kuzmenko, L. A. Romanko, E. N. Luzak, A. A. Shulzhenko, N. A. Rusinova¹

¹V. N. Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology

PROPERTIES OF COMPOSITE WITH COPPER MATRIX AND ADDITION OF N-LAYER GRAPHEN

The effect of the addition of n-layer graphene on the physical properties (density, electrical conductivity, thermal conductivity) of copper samples sintered at high pressure and temperature was studied. It was shown that the addition of graphene Gn (4) to copper powder in an amount of 0.2–0.4% (by weight) allows an increase in the value of thermal conductivity of samples by 14–37%. The results obtained indicate the promise of studies on copper doping with n-layer graphene in order to obtain structural materials with increased heat conduction. The obtained experimental data will also be an important component in the development of production technology using high pressure techniques of diamond–copper composites with the addition of n-layer graphene with high thermal conductivity.

Key words: n-layer graphene, copper, pressure, temperature, thermal conductivity

Литература

1. Lasance C. J. M. Advances in high-performance cooling for electronics // Electron. Cooling Mag. – 2005. – N 11. – P. 6–16.
2. Влияние микроструктуры и размера зерна на теплопроводность алмазных композитов, полученных при высоких давлениях / Е. А. Екимов, Н. В. Суетин, А. Ф. Попович и др. // Неорганические материалы. – 2008. – 44. – № 3. – С. 275–283.
3. Patent 1300316 GB. МКИ C01B 31/06. Synthetic diamond production / A. A. Shulzhenko, A. F. Getman. – Publ. 24/04.1970.
4. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature // Appl. Phys. Lett. – 1994. – 65. N 8. – P. 784–786; doi: 10.1063/1.112230.
5. Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process / W. M. Daoush, B. K. Lim, C. B. Mo et al. // Mater. Sci. Eng. A. – 2009. – 513. – P. 247–253.
6. Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process / J. Hwang, T. Yoon, S. H. Jin et al. // Adv. Mater. – 2013. – 25. – P. 6724–6729.

7. Largely enhanced thermal conductivity of graphene/copper composites with highly aligned graphene network / K. Chu, X. Wang, F. Wang et al. // *Carbon*. –2018. – 127. – P. 102–112; doi: 10.1016/j.carbon.2017.10.099.
8. Jagannadham K. Thermal Conductivity of Copper-Graphene Composite Films Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets // *Metallurgical and materials transactions*. – 2012. – 43B. – N 4. – P. 316–324; doi: 10.1007/s11663-011-9597-z.
9. Simoncini A., Tagliaferri V., Ucciardello N. High Thermal Conductivity of Copper Matrix Composite Coatings with Highly-Aligned Graphite Nanoplatelets // *Materials* 2017, 10, 1226; doi:10.3390/ma10111226.
10. Thermal Properties of Graphene–Copper–Graphene Heterogeneous Films / Goli P., Ning H., Li X. et al. // *Nano Letters*. – 2014. – 14. – N 3. – P. 1497–1503; doi: 10.1021/nl404719n.
11. Firkowska I., Boden A., Boerner B., Reich S. The Origin of High Thermal Conductivity and Ultralow Thermal Expansion in Copper–Graphite Composites // *Nano Letters*. – 2015. – 15. – N 7. – P. 4745–4751; doi: 10.1021/acs.nanolett.5b01664.
12. Nanoplatelet Size to Control the Alignment and Thermal Conductivity in Copper–Graphite Composites / A. Boden, B. Boerner, P. Kusch, et al. // *Nano Letters*. – 2014. – 14. – P. 3640–36443641; doi: 10.1021/nl501411g.
13. Graphene–aluminum nanocomposites / S. F. Bartolucci, J. Parasa, M. A. Rafiee et al. // *Materials Science and Engineering*. – 2011. – A528. – N 27. – P. 7933–7937.
14. Phase transformations of n-layer graphenes into diamond at high pressures and temperatures / A. A. Shul’zhenko, L. Jaworska, A. N. Sokolov, V. G. Gargin, N. N. Belyavina // *Journal of Superhard Materials*. – 2017. – 39. – N 2. – P. 75–82.
15. ГОСТ 4960–2009. Порошок медный электролитический. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2009. – 14 с.
16. Graphene Nanoplatelets [Electronic resource] – www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets/.
17. N002-PDR Few Layer Graphene Powder [Electronic resource] – <https://www.angstrommaterials.com/shop/n002-graphene-powder/>.
18. Electrically conductive polycrystalline superhard material based on diamond and n-layer graphene’s / A. A. Shul’zhenko, L. Jaworska, A. N. Sokolov et al. // *Chemistry and chem. technol.* – 2016. – V. 59. – N 8. – P. 69–74.
19. Novel Wear-Resistant Superhard Diamond Composite Polycrystalline Material / A. A. Shul’zhenko, L. Jaworska, A. N. Sokolov, et al. // *Journal of Superhard Materials*. – 2018. – 40. – N 1. – P. 1–7.
20. Свойства меди: плотность, теплоемкость, теплопроводность [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/svoystva-medi-plotnost-teploemkost-teploprovodnost>.
21. Теплопроводность меди с добавкой n-слоистого графена / А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, Л. Яворска и др. // *Сверхтвердые материалы*. – 2019. – № 4. – С. 90–93.

Поступила 05.06.19

References

1. Lasance, C. J. M. (2005). Advances in high-performance cooling for electronics. *Electron. Cooling Mag.*, 11, 6–16.
2. Ekimov, E. A., Suetin, N. V., Popovich, A. F., et al. (2008). Vliianie mikrostruktury i razmera zerna na teploprovodnost almaznykh kompozitov, poluchennykh pri vysokikh

- davleniiakh [The effect of the microstructure and grain size on the thermal conductivity of diamond composites obtained at high pressures]. *Neorganicheskie materialy. – Inorganic Materials*. 44, 3, 275–283 [in Russian].
3. Shulzhenko, A. A. & Getman, A. F. (1970). Patent of GB 1300316.
 4. Kanda, H., Akaishi, M. & Yamaoka, S. (1994). New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 65, 8, 784–786.
 5. Daoush, W. M., Lim, B. K., Mo C. B., et al. (2009). Electrical and mechanical properties of carbon nanotube reinforced copper nanocomposites fabricated by electroless deposition process. *Mater. Sci. Eng. A.*, 513, 247–253.
 6. Hwang, J., Yoon, T., Jin S. H., et al. (2013). Enhanced mechanical properties of graphene/copper nanocomposites using a molecular-level mixing process. *Adv. Mater.*, 25, 6724–6729.
 7. Chu, K., Wang, X., Wang F., et al. (2018). Largely enhanced thermal conductivity of graphene/copper composites with highly aligned graphene network. *Carbon*, 127, 102–112.
 8. Jagannadham, K. (2012). Thermal Conductivity of Copper-Graphene Composite Films Synthesized by Electrochemical Deposition with Exfoliated Graphene Platelets. *Metallurgical and materials transactions*. 43B, 4, 316–324.
 9. Simoncini, A., Tagliaferri, V. & Ucciardello N. (2017). High Thermal Conductivity of Copper Matrix Composite Coatings with Highly-Aligned Graphite Nanoplatelets. *Materials*, 10, 1226.
 10. Goli, P., Ning, H., Li, X. et al. (2014). Thermal Properties of Graphene–Copper–Graphene Heterogeneous Films. *Nano Letters*. 14, 3, 1497–1503.
 11. Firkowska, I., Boden, A., Boerner, B. & Reich S. (2015). The Origin of High Thermal Conductivity and Ultralow Thermal Expansion in Copper–Graphite Composites. *Nano Letters*. 15, 7, 4745–4751.
 12. Boden, A., Boerner, B., Kusch, P. et al. (2014). Nanoplatelet Size to Control the Alignment and Thermal Conductivity in Copper–Graphite Composites. *Nano Letters*, 14, 3640–3644.
 13. Bartolucci, S. F., Parasa, J., Rafiee M. A., et al. (2011). Graphene–aluminum nanocomposites. *Materials Science and Engineering*. A528, 27, 7933–7937.
 14. . Shul’zhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2017). Phase transformations of n-layer graphenes into diamond at high pressures and temperatures. *Journal of Superhard Materials*. 39. 2, 75–82.
 15. Poroshok mednyi elektroliticheskii [Copper electrolytic powder. Technical conditions]. (2009). GOST 4960–2009. Moscow: Standartinform [in Russian].
 16. Graphene Nanoplatelets. (n. d.). *cheaptubes.com*. Retrieved from www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets/.
 17. N002-PDR Few Layer Graphene Powder (n. d.). *angstrommaterials.com*. Retrieved from <https://www.angstrommaterials.com/shop/n002-graphene-powder/>.
 18. Shul’zhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2016). Electrically conductive polycrystalline superhard material based on diamond and n-layer graphene’s. *Chemistry and chem. technol.* 59, 8, 69–74.
 19. Shul’zhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2018). Novel Wear-Resistant Superhard Diamond Composite Polycrystalline Material. *Journal of Superhard Materials– 40, 1, 1–7*.
 20. Svoistva medi: plotnost, teploemkost, teploprovodnost [Copper properties: density, heat capacity, thermal conductivity]. (n. d.). *thermalinfo.ru*. Retrieved from <http://thermalinfo.ru/svoistva-materialov/metally-i-splavy/svoistva-medi-plotnost-teploemkost-teploprovodnost> [in Russian].
 21. Shul’zhenko, A. A., Sokolov, A. N., Jaworska, L., et al. (2019). Teploprovodnost medi s dobavkoi n-sloinogo grafena [Thermal conductivity of copper with the addition of n-layer graphene]. *Sverkhтвердые материалы – Superhard Materials*. 4, 90–93 [in Russian].