

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СОСТАВЕ КОМПОЗИТА С ПОЛИСТИРОЛОМ НА ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

© М. Н. Николаева

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31
E-mail: Marianna_n@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 июля 2022 г.
После доработки 10 декабря 2024 г.
Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Обнаружен эффект резкого уменьшения электрического сопротивления на отдельных участках поверхности одностенных углеродных нанотрубок (на 2–3 порядка величины) при уменьшении их линейных размеров в системах металл/полимерный композит/металл разной структуры. Углеродные нанотрубки были введены в композит в процессе сополимеризации со стиролом после предварительной модификации их поверхности кремнийсодержащим соединением 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом. Уменьшение сопротивления может объясняться переориентацией фрагментов углеродных нанотрубок относительно друг друга при изменении деформационных напряжений между ними и полимерной матрицей при измельчении материала, что приводит к изменению электронной структуры углеродных нанотрубок, введенных в полимерный композит в процессе синтеза.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; углеродные материалы; восстановленный оксид графена; полимерные композиты; электрическое сопротивление; сверхпроводимость; 3-(триметоксисилил)пропилметакрилат; кремнийорганические соединения

DOI: 10.31857/S0044461824070090; EDN: ADGHUZ

В настоящее время имеется значительное количество наблюдений, свидетельствующих о существовании сверхпроводящего состояния на некоторых участках структур высокоориентированного пиролитического графита и в других углеродных системах, в том числе допированных, вплоть до комнатной температуры (см., например, [1, 2]). Сверхпроводящее состояние было зафиксировано также в композитных полимерных материалах, содержащих углеродные элементы.

В работе [3] обнаружено, что на некоторых участках восстановленного оксида графена, встроенного в полимерную матрицу, зарегистрированы значения

электрического сопротивления (R) на 2–3 порядка ниже сопротивления металлической меди. Причиной возникновения anomalно низкого сопротивления в многослойном восстановленном оксиде графена могут быть деформационные изменения между графеноподобными включениями и полистиролом, возникающие в процессе синтеза композита. Деформация графеновых слоев может вызывать смещение или вращение под разными углами одного слоя графена относительно другого, в результате чего в областях раздела между слоями графена могут возникнуть плоские энергетические зоны [4], характеризующиеся высокой электронной плотностью состояний [5], и,

как следствие, рост критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Также известно [6], что высокодисперсные частицы высокоориентированного пиролитического графита обладают свойством захватывать магнитный поток, в них возникают незатухающие токи, что может указывать на наличие сверхпроводящей компоненты в этих частицах. На наличие высокотемпературной сверхпроводимости в восстановленном оксиде графена, внедренном в полистирол, указывают вольт-амперные характеристики джозефсоновского вида — при облучении таких структур высокочастотным излучением регистрируются эффекты типа ступеней Шапиро [7], которые можно наблюдать при температуре 300 К и выше [8].

В [9] была разработана технология получения полимерных композитов, состоящих из многослойного восстановленного оксида графена, образующего химические связи с полистиролом, позволяющая получать образцы с увеличенной проводимостью. Технология включала предварительную обработку поверхности восстановленного оксида графена винилсодержащими кремнийорганическими соединениями [10]. Полученные композиты полистирола с восстановленным оксидом графена обладают металлическим типом проводимости при толщине пленок до нескольких микрометров, а также аномально низким сопротивлением [3, 9]. Увеличение магнитного момента восстановленного оксида графена при ослаблении внешнего магнитного поля (гистерезис намагниченности) в области температур 300 К и выше, зафиксированное при исследованиях на сверхпроводящем магнитометре, может быть объяснено именно эффектом сверхпроводимости [11, 12].

По всей видимости, наблюдение сверхпроводящих свойств возможно и в других, близких по химическому строению к графену частицах, таких как углеродные нанотрубки. Так, в работе [13] было определено, что одностенные углеродные нанотрубки диаметром 4 Å, допированные одноатомными углеродными цепочками, являются сверхпроводящими при температурах ниже 200 К. Эффект приписывается способности к деформации углеродных цепочек, влияющей на проводимость нанотрубок. Поскольку, по всей видимости, в полистирольных композитах с восстановленным оксидом графена создаются деформационные напряжения в углеродном наполнителе, возможно также, что и в полимерных композитах с углеродными нанотрубками также могут возникать деформационные напряжения, приводящие к сильному снижению сопротивления.

Цель работы — оценка влияния размеров углеродных включений в виде нанотрубок, входящих в состав полистирольного композита, на их проводящие свойства.

Экспериментальная часть

Одностенные углеродные нанотрубки (длина >5 мкм, внешний средний диаметр 1.4 ± 0.3 нм, внешняя удельная поверхность $\sim 400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, ООО «Универсальные добавки») были обработаны кремнийсодержащим соединением 3-(триметоксисилил)-пропилметакрилатом (>98%, кат. номер 440159, Sigma-Aldrich) по методике [10] и введены в полимеризационную смесь стирола (>99%, кат. номер 22053-2500, Sigma-Aldrich), бензола (х.ч., АО «ЭКОС-1») и инициатора полимеризации азобисизобутилонитрила (>98%, Fluka). Синтез полистирольного композита проводили в стеклянных запаянных ампулах на водяной бане при температуре 700°C по методике [9], температуру реакционной смеси контролировали термометром ультразвуковой ванны. Полученный композит после осаждения в этаноле (>99.5%, кат. номер 3.06.0320, ООО «Экохим») и просушки разделили на 2 части. Одну часть оставили неизменной, другую часть механически измельчали с помощью стеклянной палочки в стеклянном стакане в течение 2 ч. Длина отдельных частиц углеродных нанотрубок после размельчения не превышала 0.5 мкм по данным, полученным визуально-оптическим методом с использованием сканирующего зондового микроскопа (SPM) Solver P47-Pro (NTMDT). Средняя молекулярная масса синтезированного полистирола 14 500 Да рассчитана из данных диффузии и седиментации по методике.*

Для получения образцов в сэндвич-структурах металл/композит/металл для дальнейшего их исследования методом вольтамперометрии композит наносили на медный электрод диаметром 1 см² (M00, АО «Московский электролитический завод») из 1%-ного по массе бензольного раствора по методике [9]. В результате была получена серия композитных пленок толщиной 2–50 мкм. Толщину образуемых на электродах пленок оценивали с помощью интерференционного микроскопа МИИ-9 (АО «ЛЮМО»).**

* Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Институт высокомолекулярных соединений АН СССР. Л.: Наука, 1986. 379 с.

** Кальянов А. Л., Лычагов В. В., Лякин Д. В., Перелицына О. А., Рябухо В. П. Оптическая низкокогерентная интерферометрия и томография. Учебное пособие / Под ред. В. П. Рябухо. Саратов, 2009. С. 28, 51–67.

Сверху на полимерную пленку прикладывали медный электрод диаметром 0.5 см². Вольт-амперные характеристики и температурные зависимости сопротивления в сэндвич-структурах и планарных структурах металлический электрод/композит/металлический электрод были получены четырехзондовым методом [3].

Пленки в планарных структурах получали путем нанесения на покровное стекло раствора композита в концентрации 30 мас% в смеси растворителей бензол (х.ч., АО «ЭКОС-1»):петролейный эфир 40–70 (х.ч., АО «Вектон») 1:1 об./об. Такой состав растворителей был выбран исходя из необходимости получения кластеров углеродных наполнителей максимального размера. Углеродные нанотрубки, нанесенные из бензольного раствора, не образуют больших кластеров на поверхности полистирола (рис. 1, *а, в*), тогда как при нанесении их из раствора со смесью растворителей бензол:петролейный эфир возможно получение кластеров в несколько раз большего размера диаметром 0.5 мм и выше (рис. 1, *б, г*).

Благодаря достаточно большому размеру образовавшихся кластеров углеродных частиц удалось подвести электроды к их поверхности и получить вольт-амперные характеристики проводящих участков. Радиус кривизны электродов, применяемых

для вольтамперметрических измерений, составил 15 мкм. Электроды располагались на расстоянии от 50 мкм друг от друга. Для получения более полной характеристики проводимости поверхностных слоев углеродных нанотрубок были выполнены вольтамперметрические измерения при расположении электродов на большем расстоянии друг от друга, насколько позволяли размеры углеродных кластеров, до 1 см при измерении неразмельченных нанотрубок и до 1 мм в случае размельченных.

Для электрических измерений использовались следующие приборы: вольтметр универсальный V7-78/1 (PICOTEST Corporation), комбинированный цифровой вольтметр Щ-300 (ОАО «Краснодарский ЗИП»), источник питания постоянного тока В5-90 (ООО «РИП-Импульс»). Для уменьшения погрешности измерения при определении вольт-амперных характеристик через планарные структуры пропускали минимально возможный ток, а также использовали вольтметр с высоким входным сопротивлением (10 ГОм).

Размеры образуемых углеродными наночастицами кластеров, а также расстояние между электродами в планарных структурах определяли с помощью оптического микроскопа МСП-2 (АО «ЛОМО»). Для получения изображений полученных пленок исполь-

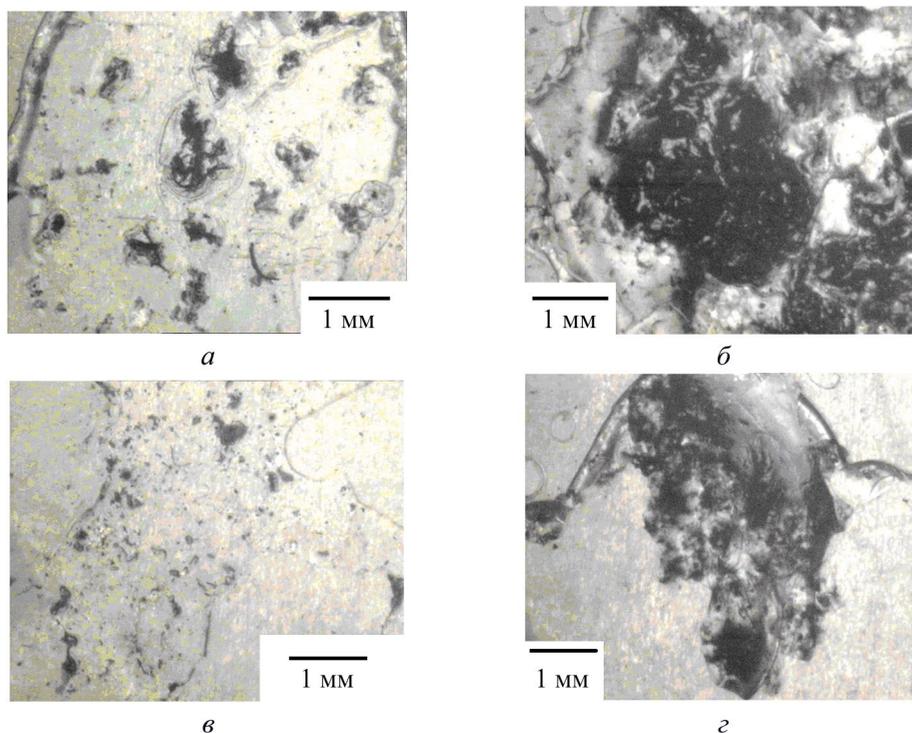


Рис. 1. Микрофотографии пленок композита полистирол/углеродные нанотрубки, нанесенные из: *а, в* — бензольного раствора; *б, г* — смеси бензол/петролейный эфир.
а, б — неразмельченные нанотрубки; *в, г* — размельченные нанотрубки.

зовали встроенный фотоаппарат сканирующего зондового микроскопа.

Температурные зависимости сопротивления были получены в сэндвич-структурах в температурном диапазоне 80–298 К по методике [9].

Обсуждение результатов

Композитные пленки как размельченных, так и неразмельченных одностенных углеродных нанотрубок являются неоднородными по проводящим свойствам. Низкое сопротивление наблюдается только на отдельных участках нанотрубок, в то время как большая часть поверхности имеет сопротивление, близкое к диэлектрическому или полупроводниковому состоянию.

Диэлектрик полистирол является идеальной матрицей для исследования проводимости более проводящего компонента, такого как углеродные нанотрубки. Вольт-амперные характеристики углеродных нанотрубок во всех исследованных структурах указывают на металлический тип проводимости этих включений (рис. 2). Минимальные величины сопротивления углеродных нанотрубок, как правило, выше на 1–2 порядка, чем сопротивление металлической меди. Электрическое сопротивление увеличивалось пропорционально расстоянию между электродами. На расстоянии более 1 см между электродами сопротивление углеродных нанотрубок возрастало до величин выше 30 Ом, т. е. на данном расстоянии образцы становились практически диэлектрически-

ми. Это, вероятно, связано с тем, что с увеличением расстояния между электродами количество дефектов на измеряемом участке нанотрубок может оказаться больше, что приведет к падению проводимости.

Следует отметить, что участки углеродных нанотрубок в некоторых фрагментах исследуемого материала, имеющие величины сопротивления, соответствующие сопротивлению чистых металлов, фиксировались редко, их суммарная площадь не превышала нескольких процентов поверхности углеродных кластеров, как и в исследованиях электропроводящих свойств восстановленного оксида графена [3]. Размеры таких проводящих включений на поверхности углеродных нанотрубок были сопоставимы с площадью контактов измерительных электродов, т. е. от единиц до нескольких десятков микрометров в диаметре. При этом такие проводящие участки располагались на пучках параллельно расположенных нанотрубок, как исходных, так и мелких, длина которых составляла до 100–150 мкм, диаметр — не менее 5 мкм. Поскольку такие крупные фрагменты в углеродных кластерах состоят из множества близкорасположенных отдельных углеродных нанотрубок, очевидно, что совокупность слоев нанотрубок определяет их низкое сопротивление. При этом на участках кластеров с хаотичным расположением нанотрубок относительно друг друга сопротивление оставалось высоким. Следовательно, можно предположить, что уменьшение сопротивления углеродных нанотрубок возможно зафиксировать именно при условии образования многослойных структур [3, 9].

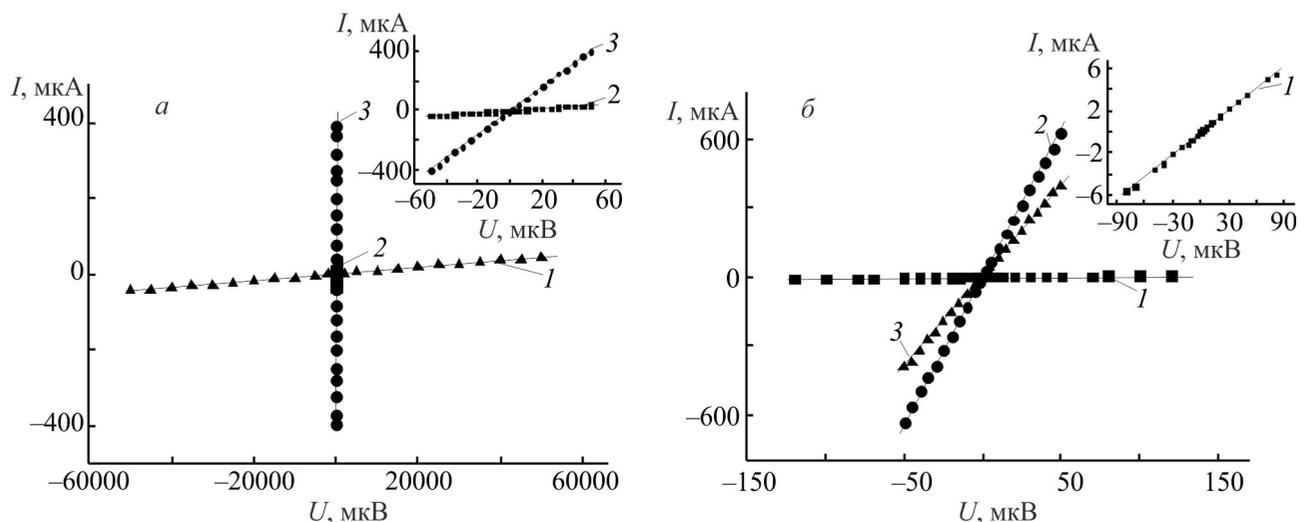


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики углеродных нанотрубок в композите с полистиролом: *а* — неразмельченных, *б* — размельченных.

1 — сэндвич-структуры, толщина пленок 2 мкм; *2* — планарные структуры, расстояние между электродами 50 мкм; *3* — медь.

На участках с беспорядочным взаимным расположением нанотрубок регистрировалось сопротивление более сотен кОм. При понижении температуры сопротивление на таких участках увеличивалось, что также говорит о полупроводниковом характере этих участков поверхности. Так, например, при 298 К на определенном участке сопротивление одностенных углеродных нанотрубок составило 220 кОм, при 280 К — 650 кОм, при 273 К — 1 МОм. Очевидно, структурные особенности и взаимное расположение нанотрубок, формирующихся после нанесения композита из смеси бензол/петролейный эфир на стеклянные подложки, определяют величины сопротивления углеродных нанотрубок, что ранее также отмечалось в работах, в которых изучались композиты с восстановленным оксидом графена [3, 9].

Композитные пленки с исходными углеродными нанотрубками, нанесенные из бензола и исследованные в сэндвич-структурах, имели более высокое сопротивление, чем в планарных структурах. При температуре 298 К сопротивление в сэндвич-структурах композитных пленок толщиной 2–50 мкм составило более 1 кОм, в то время как в планарных структурах сопротивление на расстоянии 50 мкм между электродами — несколько Ом (рис. 2, а).

Абсолютные величины сопротивления в планарных структурах, включающих более дисперсные нанотрубки, как правило, также были ниже примерно на 3 порядка, чем их сопротивление в сэндвич-структурах, сопротивление составляло ~15 Ом для сэндвич-структур и сотые доли Ом для планарных структур соответственно (рис. 2, б). Такой результат для обоих вариантов нанотрубок получен, несмотря на большее расстояние между электродами в планарных структурах, чем в сэндвич-структурах. Расстояние между электродами в сэндвич-структурах соответствует толщине композитных пленок. По всей видимости, на значения сопротивления в планарных и сэндвич-структурах значительное влияние оказывают растворители, применяемые при синтезе пленок. При растворении композита в бензоле частицы одностенных углеродных нанотрубок, будучи связанными с полистиролом, оказываются разрозненными и не образуют крупных кластеров в полимерной матрице, на которых можно зарегистрировать высокопроводящее состояние. В то же время при ухудшении растворимости полистирола в смеси бензол/петролейный эфир макроструктура полистирола меняется, вызывая перестроение частиц углеродных нанотрубок, которые частично высвобождаются из полистирольной матрицы и образуют углеродные кластеры на поверхности полистирола. На таких кластерах были обнаружены

участки поверхности, имеющие значительно более низкое сопротивление, чем в сэндвич-структурах. Подобные наблюдения были сделаны и при исследовании композитов с восстановленным оксидом графена [3].

Сопротивление размельченных нанотрубок заметно ниже (до 2–3 порядков величины) сопротивления неразмельченных (рис. 2). При этом в случае размельченных нанотрубок низкое сопротивление наблюдалось только для пленок в несколько микрометров, а пленки толще 5 мкм проявляли диэлектрические свойства. Наблюдаемое явление может быть объяснено уменьшением размеров отдельных частиц углеродных включений при размельчении материала композита. Поскольку проводимость объясняется наличием проводящих углеродных элементов, она резко падает при увеличении толщины пленки до размеров, превосходящих размеры углеродных частиц.

В то же время в планарных структурах аномально низкое сопротивление нанотрубок малого размера регистрировалось на большем расстоянии (50 мкм) между электродами (рис. 2). Значения сопротивления на некоторых участках кластеров, образуемых мелкими нанотрубками, в частности, в планарных структурах были ниже сопротивления меди. Так, сопротивление меди в исследуемой сэндвич-структуре при температуре 298 К составило 0.13 Ом, а в случае дисперсных нанотрубок можно было зафиксировать значения сопротивления до 0.08 Ом.

Уменьшение сопротивления при уменьшении размеров углеродных включений нельзя связать только с увеличением площади их поверхности в результате размельчения, поскольку низкое сопротивление, как было отмечено выше, наблюдается не только для сэндвич-структур, но и для планарных структур. На поверхности полистирольной пленки частицы углеродных нанотрубок способны к агрегации и образуют кластеры значительной протяженности. Логично ожидать более низкого сопротивления в случае мелких углеродных нанотрубок, когда их структура остается целостной и в ней меньше дефектов на границах фрагментов нанотрубок, которые образуются при дроблении композита. Однако в случае мелких углеродных нанотрубок сопротивление в планарных структурах оказалось ниже на 2 порядка величины по сравнению с образцами, содержащими исходные, неразмельченные нанотрубки. По всей видимости, при механическом дроблении углеродных нанотрубок возможно появление новых деформаций и сдвигов графеновых плоскостей относительно друг друга. Последующее объединение отдельных фрагментов мелких углеродных нанотрубок в кластеры под воз-

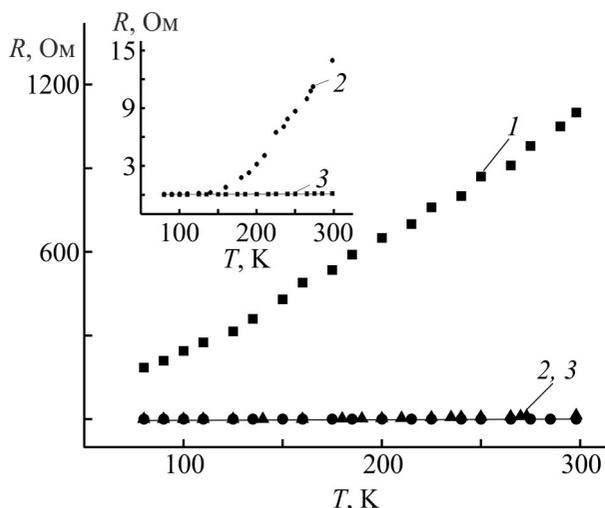


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления в сэндвич-структурах.

1 — композит полистирол/неразмельченные углеродные нанотрубки, 2 — композит/размельченные углеродные нанотрубки, 3 — медь.

действием растворителей также способствует уменьшению их сопротивления.

Металлический характер проводимости одностенных углеродных нанотрубок, как размельченных, так и неразмельченных, подтверждается и температурными зависимостями сопротивления (рис. 3). Сопротивление при понижении температуры от 298 К до температуры жидкого азота в случае дисперсных нанотрубок снижается в ~ 100 раз ($c \sim 15$ до ~ 0.06 Ом), при этом сопротивление меди в этом температурном диапазоне уменьшается только в ~ 4 раза ($c \sim 0.14$ до 0.04 Ом), примерно так же, как и в случае исходных нанотрубок. Таким образом, температурные зависимости сопротивления могут также указывать на наличие структурных изменений в одностенных углеродных нанотрубках при уменьшении их размеров.

Выводы

Размельчение одностенных углеродных нанотрубок в составе полистирольного композита приводит к уменьшению сопротивления на отдельных участках поверхности нанотрубок. Величины измеренного сопротивления уменьшаются на 2–3 порядка как в сэндвич-, так и в планарных структурах. Поскольку данный результат получен при уменьшении размеров углеродных частиц в результате механического размельчения, можно заключить, что причиной такого заметного падения сопротивления может быть изменение взаимного расположения углеродных структур, приводящего к деформационным изменениям между

углеродными нанотрубками и полистиролом. Таким образом, благодаря изменившимся деформационным напряжениям между полистиролом и углеродным наполнителем в композите и структурным перестройкам в углеродных нанотрубках появляются участки со значительно более низкими значениями сопротивления. Вероятно, наблюдаемый эффект может быть схож с эффектом возникновения аномально низкого сопротивления на отдельных участках поверхности восстановленного оксида графена, химически связанного с полистирольной матрицей и полученного в аналогичных условиях синтеза.

Благодарности

Автор благодарит сотрудников Института высокомолекулярных соединений РАН В. Е. Юдина за предоставленные одностенные углеродные нанотрубки, а также М. А. Безрукову за определение молекулярной массы полистирола.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Николаева Марианна Николаевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5034-7665>

Список литературы

- [1] Ballestar A., Barzola-Quiquia J., Scheike T., Esquinazi P. Josephson-coupled superconducting regions embedded at the interfaces of highly oriented pyrolytic graphite // *New J. Phys.* 2013. V. 15 (023024). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/2/023024>
- [2] Larkins G., Vlasov Y., Holland K. Evidence of superconductivity in doped graphite and graphene // *Supercond. Sci. Technol.* 2016. V. 29. N 1 (015015). <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/1/015015>
- [3] Nikolaeva M. N., Bugrov A. N., Anan'eva T. D., Gushchina E. V., Dunaevskii M. S., Dideikin A. T. Resistance of reduced graphene oxide on polystyrene surface // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2018. V. 9. N 4. P. 496–499. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-4-496-499>
- [4] Воловик Г. Е. Графит, графен и сверхпроводимость плоских зон // *Письма в ЖЭТФ.* 2018. Т. 107. Вып. 8. С. 537–538 [Volovik G. E. Graphite, graphene and the flat band superconductivity // *JETP Lett.* 2018. V. 107. N 8. P. 516–517. <https://doi.org/10.7868/S0370274X18080131>].

- [5] *Kopnin N. B., Heikkila T. T., Volovik G. E.* High-temperature surface superconductivity in topological flat-band systems // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83 (220503(R)).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.220503>
- [6] *Саад М., Гильмутдинов И. Ф., Киямов А. Г., Таюрский Д. А., Никитин С. И., Юсупов Р. В.* Наблюдение незатухающих токов в тонкодисперсном пиро-литическом графите // *Письма в ЖЭТФ.* 2018. Т. 107. Вып. 1. С. 42–46 [*Saad M., Gilmutdinov I. F., Kiiamov A. G., Tayurskii D. A., Nikitin S. I., Yusupov R. V.* Observation of persistent currents in finely dispersed pyrolytic graphite // *JETP Lett.* 2018. V. 107. N 1. P. 37–41.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X18010083>].
- [7] *Ионов А. Н.* Josephson-like behaviour of the current-voltage characteristics of multi-graphene flakes embedded in polystyrene // *J. Low Temp. Phys.* 2016. V. 185. N 5–6. P. 515–521.
<https://doi.org/10.1007/s10909-015-1459-7>
- [8] *Ионов А. Н.* Джозефсоновская вольт-амперная характеристика композита на основе полистирола и оксида графена // *Письма в ЖТФ.* 2015. Т. 41. Вып. 13. С. 79–85 [*Ионов А. Н.* Josephson current-voltage characteristic of a composite based on polystyrene and graphene oxide // *Tech. Phys. Lett.* 2015. V. 41. N 7. P. 651–657.
<https://doi.org/10.1134/S1063785015070093>].
- [9] *Николаева М. Н., Бугров А. Н., Ананьева Т. Д., Дидейкин А. Т.* Проводящие свойства пленок композита оксида графена на основе полистирола в структурах металл–полимер–металл // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 8. С. 1172–1177 [*Nikolaeva M. N., Bugrov A. N., Anan'eva T. D., Dideikin A. T.* Conductive properties of the composite films of graphene oxide based on polystyrene in a metal-polymer-metal structure // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 8. P. 1151–1155.
<https://doi.org/10.1134/S1070427214080230>].
- [10] *Бугров А. Н., Власова Е. Н., Мокеев М. В., Попова Е. Н., Иванькова Е. М., Альмяшева О. В., Светличный В. М.* Распределение наночастиц диоксида циркония в матрице поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 2012. Т. 54. № 10. С. 1566–1575 [*Bugrov A. N., Vlasova E. N., Mokeev M. V., Popova E. N., Ivan'kova E. M., Al'myasheva O. V., Svetlichnyi V. M.* Distribution of zirconia nanoparticles in the matrix of poly(4,4'-oxydiphenylenepyromellitimide) // *Polym. Sci. Ser. B.* 2012. V. 54. N 9–10. P. 486–495.
<https://doi.org/10.1134/S1560090412100041>].
- [11] *Ионов А. Н., Волков М. П., Николаева М. Н., Смыслов Р. Я., Бугров А. Н.* The magnetization of a composite based on reduced graphene oxide and polystyrene // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 2 (403).
<https://doi.org/10.3390/nano11020403>
- [12] *Kheirabadi N., Shafiekhani A., Fathipour M.* Review on graphene spintronic, new land for discovery // *Superlattices and Microstructures.* 2014. V. 74. P. 123–145. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.06.020>
- [13] *Wong C. H., Buntov E. A., Guseva M. B., Kasimova R. E., Rychkov V. N., Zatsepin A. F.* Superconductivity in ultra-thin carbon nanotubes and carbyne-nanotube composites: An ab-initio approach // *Carbon.* 2017. V. 125. P. 509–515.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.077>
-