

Экспериментальные исследования механической и термической стабильности межфазной области полимер–подложка

© О.Ф. Поздняков, А.О. Поздняков, В.Р. Регель

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: of.pozd@mail.ioffe.ru

Рассмотрено использование метода масс-спектрометрии для изучения механизмов формирования и разрушения адгезионных соединений полимеров. Проанализированы факторы, влияющие на их прочность, а также возможное развитие метода масс-спектрометрии деструкционных процессов в твердых телах.

Авторы выражают благодарность программе ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ за финансовую поддержку работы в части изучения свойств полимер-фуллереновых композиций.

В ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН в лаборатории С.Н. Журкова в шестидесятые-семидесятые годы был разработан метод исследования, который впоследствии получил название масс-спектрометрии напряженного состояния (МСНС). Первая работа в этом направлении была опубликована в журнале ФТТ еще в 1962 г. [1]. Метод позволил открыть и изучить явление фразктэмиссии (ФЭ). Это явление впервые было обнаружено для полимерных материалов, а позднее для твердых тел самой разнообразной природы и структуры, включая композиционные материалы. В настоящее время метод получил широкое распространение и развитие в лабораториях США, Германии, Англии, имеющих отношение к решению проблем природы прочности тел [2–5]. Сущность явления ФЭ, как она представляется сегодня, сводится к следующему. При деформировании твердого тела в нем происходят зарождение и рост дефектов и субмикротрещин. Дальнейшее разрастание трещин приводит к макроскопическому разрушению материала. При росте трещин материал, а точнее, вершина и створки трещин становятся „источником“ низкомолекулярных летучих продуктов. Регистрируемые летучие продукты относят к двум основным типам. Это продукты, обусловленные разрывами межатомных связей в твердом теле, и примеси, присутствующие в любом материале. Информация о составе и кинетике выделения продуктов механодеструкции позволяет глубже понять природу процесса разрушения конкретных материалов на атомно-молекулярном уровне и дать важные рекомендации для инженеров-конструкторов новых материалов. Сведения, получаемые с помощью МСНС, отличаясь несомненной оригинальностью, отражают специфическую грань развития процессов деформирования и разрушения твердых тел. Сам метод занимает достойное место среди других методов исследования в области физики прочности и пластичности. Некоторые результаты, полученные с помощью МСНС, были изложены ранее при описании исследований как органических [6–9], так и неорганических твердых тел [10]. В настоящей работе рассмотрено применение метода масс-спектрометрии для изучения адгезии полимеров, а также его возможное развитие.

Публикуемые в последние годы работы по проблеме адгезии полимеров, демонстрируют неослабевающий интерес исследователей самых разных направлений науки и техники к механизмам формирования и разрушения межфазных областей полимер–подложка, к механической и термической стабильности соответствующих переходных зон. В настоящее время общепринято, что процессы, важные для механической прочности гетерогенных материалов, полимерных покрытий, клеевых и бесклеевых соединений твердых тел, развиваются, как правило, в области границы раздела. Долгое время экспериментальные исследования были мотивированы двумя крайними концепциями адгезионной модели. Имеются в виду модель „слабых, дефектных, граничных слоев“ по Бикерману [11] и представления о ведущей роли химических связей на границе раздела [12]. В действительности ситуация оказалась значительно сложнее: тонкая структура переходной зоны, условия ее формирования и эволюция в ходе эксплуатации выступают на передний план и продолжают привлекать пристальное внимание специалистов. Накопленные экспериментальные данные убеждают, что пренебрежение сложной взаимосвязью процессов в пользу изучения их отдельных аспектов успеха не приносит. При изучении процессов в их взаимосвязи должен использоваться широкий арсенал прямых физических методов.

В последнее десятилетие интерес к изучению взаимодействия на границе раздела полимер–субстрат вновь усилился в связи с перспективами применения нанокomпозитных материалов. Эффективное использование наноразмерных частиц металлов, оксидов, солей, фуллеренов, углеродных нанотрубок в качестве наполнителей полимеров открыло большие возможности управления механическими, термическими, оптическими, магнитными, барьерными свойствами наноструктурированных композитов [13].

Обычно применяют два способа формирования границы раздела — осаждение атомов и молекул на поверхность полимера (например, напыление металлических контактов на полимерную основу) и нанесение молекул полимера, т.е. полимерного покрытия, на поверхность выбранной подложки. Эти способы не идентичны из-за

существенной разницы начальных условий и исходного состояния взаимодействующих компонентов контактирующей пары материалов. Далее мы рассматриваем только второй способ формирования границы раздела.

Для установления особенностей структуры межфазной области необходима информация о параметрах переходной зоны и изменениях свойств полимерных молекул в пределах этой зоны (снижение термостойкости полимера вблизи поверхности раздела, типе межфазного взаимодействия, механизме возникновения слабых граничных слоев). Важно подчеркнуть, что масс-спектрометр, в частности безмагнитный времяпролетный масс-спектрометр (ВПМС) и особенно его последняя разновидность масс-рефлектрон [14], оказался весьма удобным инструментом в решении этой задачи. Сочетание высокой чувствительности и быстродействия с возможностью (при высокой разрешающей способности) получения панорамного спектра масс дает возможность изучать природу летучих продуктов, выделяющихся из твердого тела под действием внешних факторов, и одновременно кинетику их образования. Конструкция ВПМС обеспечивает высокую степень совместимости с другими методами анализа, полезными, в частности, при изучении тонких и ультратонких полимерных пленок на подложке. К ним следует прежде всего отнести термо-, фото- и электронно-стимулированную десорбцию.

Дополнительные экспериментальные данные о границе раздела на атомно-молекулярном уровне можно получить с помощью комбинации двух методов исследования, в частности масс-спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Особенностью наших исследований является комбинация методов ВПМС и РФЭС с оригинальными многофункциональными механическими устройствами, позволяющими работать с образцом *in situ* непосредственно в вакуумной камере единой установки „ВПМС + РФЭС“.

1. Исследование взаимосвязи прочности адгезионного соединения и условий его формирования

Функциональная схема проводимых нами согласованных экспериментов *in situ* показана в виде диаграммы на рис. 1. Очевидно, что методические возможности изучения адгезии на молекулярном уровне целесообразно сочетать с измерением ее прочностных характеристик. Отдельные работы подобного рода в принципе известны [15]. Мы считаем, что данное направление исследований наиболее перспективно. В нашем же варианте (рис. 1) анализ механической стабильности включает следующую последовательность процедур.

1) Формирование адгезионного соединения в различных условиях. При этом анализируется влияние на прочность соединения предварительной адсорбции на подложку различных молекул, исходного состояния поверхностей подложки и полимера, других факторов

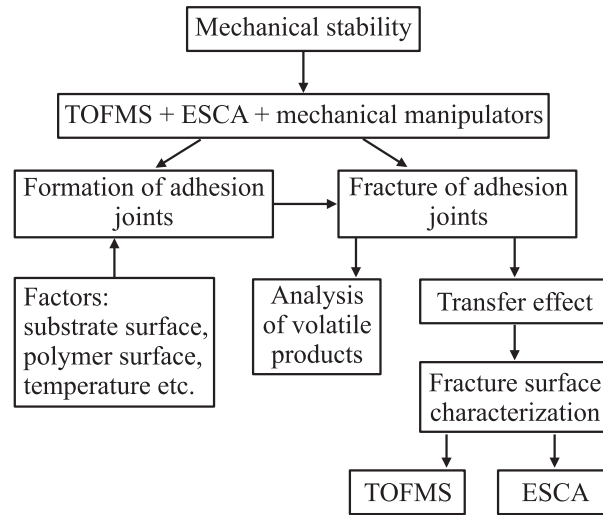


Рис. 1. Функциональная схема согласованных экспериментов в установке „ВПМС + РФЭС“ („TOFMS + ESCA“).

(продолжительность, температура проведения компрессионного формирования, усилие сжатия).

2) Механическое разрушение полученного соединения, сопровождаемое как измерением его прочности, так и регистрацией выделяющихся при этом летучих продуктов.

3) Определение количества полимера, перенесенного на подложку при разрушении, путем его последующей термодесорбции (метод масс-спектрометрии).

4) Определение степени покрытия поверхности подложки перенесенными полимерными молекулами (метод РФЭС).

В наших исследованиях особое внимание уделяется явлению переноса полимера на подложку. Оно обычно наблюдается после разрушения контакта, т.е. адгезионного соединения, двух тел. Эффект переноса качественно и количественно характеризует формируемое соединение полимера с субстратом. Вместе с тем единственный контакт адекватно воспроизводит применяемый на практике компрессионный способ получения соединения полимера с подложкой. Более того, перенос материала при единичном контакте с контртелом в определенном смысле можно рассматривать как элементарный акт процесса износа материалов, например, в процессе трения. Исследование явления переноса полимера на контртело при разрушении сформированного соединения открывает возможность зондирования структуры интерфейса во взаимосвязи со свойствами поверхностных и приповерхностных слоев полимера. Применение при этом вакуумного адгезиометра для измерения силы адгезионного сцепления расширяет получаемую информацию о взаимосвязи адгезионной прочности с параметрами граничного слоя. Приведем ряд характерных примеров.

Совместное использование методов ВПМС и РФЭС в опытах по формированию и разрушению адгезионного соединения позволяет определять характер и степень по-

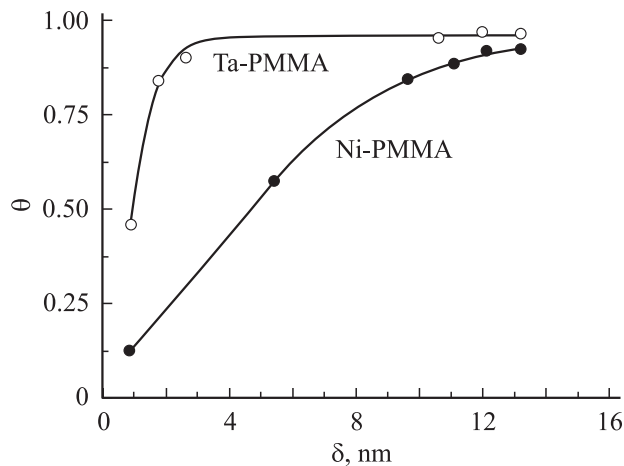


Рис. 2. Зависимость степени покрытия молекулами полиметилметакрилата θ от толщины δ для подложек из тантала и никеля.

крытия θ поверхности металла перенесенными макромолекулами. Определение в ходе одного опыта количества перенесенного полимера и степени покрытия позволяет построить зависимость θ от толщины переносимого слоя δ , т. е. $\theta = f(\delta)$ (рис. 2). Толщина слоя, соответствующая выходу кривой $\theta(\delta)$ на насыщение, дает оценку расстояния, на котором проходит трещина разрушения адгезионного соединения, сформированного в тех или иных условиях, от поверхности подложки. На рис. 3 для пары политетрафторэтилен (ПТФЭ)–сталь 20 приведены зависимости количества перенесенного полимера, или числа мономерных звеньев, n и силы нормального отрыва F_{adh} от температуры формирования адгезионного соединения T_f . Ранее для других адгезионных пар полимер–металл были установлены зависимости количества переносимого полимера от времени формирования соединения, компрессионного усилия, продолжительности предварительного ультрафиолетового облучения полимера [16].

Результаты прямых исследований влияния предварительной адсорбции молекул H_2O на подложку (или, наоборот, термодесорбции с нее) на эффект переноса полимеров приведены на рис. 4. На примере ПТФЭ и полистирола (ПС) показан качественно различный характер зависимости количества перенесенных молекул, а следовательно, и адгезионной прочности от степени покрытия поверхности неокисленной танталовой ленты молекулами H_2O в сверхвысоком вакууме. Далее рассмотрен также особый случай, когда адсорбированная на границе раздела вода вызывает гидролиз пограничных макромолекул, в частности, сополимера этилена с винилацетатом, склонного к гидролитическому расщеплению химических связей в цепи.

Иллюстрацией принципиальной возможности нашего подхода к изучению механохимических превращений полимера при разрушении адгезионного соединения может служить пример разрушения путем нормального

разрыва склейки типа сэндвич металл–полимер–металл с последующим нагреванием металлических обкладок сэндвича (рис. 5). Из зависимостей скорости выделения мономера dn/dt при разрушении склейки (кривая a на рис. 5) и нагреве (кривая b) удастся определить важные

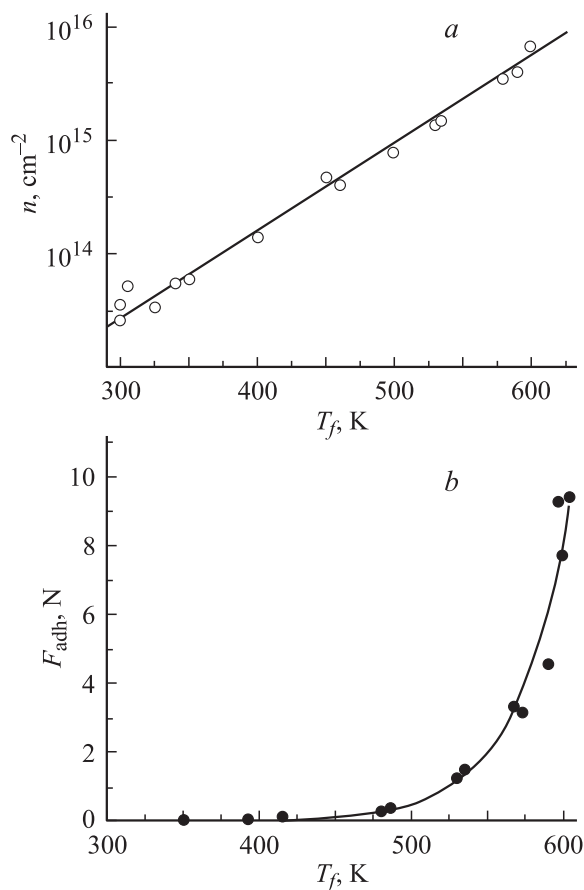


Рис. 3. Зависимость количества перенесенного ПТФЭ (числа мономерных звеньев) (а) и силы нормального отрыва ПТФЭ/сталь 20 (b) от температуры формирования T_f контакта ПТФЭ/сталь 20.

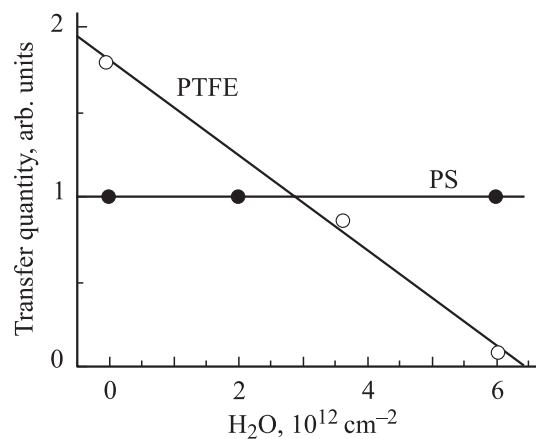


Рис. 4. Влияние на эффект переноса ПТФЭ и ПС предварительной адсорбции молекул H_2O на неокисленную танталовую ленту.

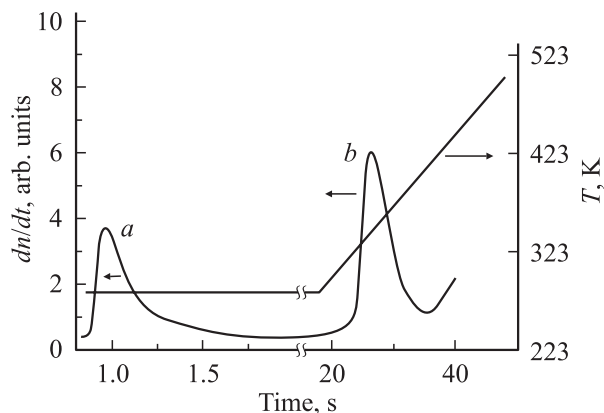


Рис. 5. Образование мономера при разрыве склейки при комнатной температуре (a) и в ходе последующего нагревания образовавшихся свободных механических макрорадикалов (b).

для понимания механизма разрушения количественные соотношения между содержанием летучих продуктов механодеструкции макромолекул в зоне роста трещины (числом молекул мономера) и интенсивностью разрывов химических связей (числом образующихся свободных макрорадикалов, которое пропорционально количеству мономера, выделившемуся при нагреве).

Наряду с изложенными выше примерами анализа *in situ* предусмотрена и реализована возможность изучения отдельно приготовленных практически важных объектов. Ряд характерных вариантов таких исследований приведен в пунктах А (опыты по отслаиванию), В (модельный образец — так называемый оптический контакт) и С (разрушение композита углерод–углерод).

А. Перспективным оказалось объединение техники отслаивания полимера от субстрата с возможностями МНС. Отслаивание, как известно, лежит в основе метода измерения адгезии, который широко применяется на практике. При изучении адгезионного соединения фторопласта с алюминиевой фольгой было показано, что в ходе отслаивания наблюдается интенсивное выделение молекул H_2O . Общее количество выделившейся воды, отнесенное к площади склейки, составило величину, близкую к монослою, т.е. $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Такой результат указывает на активное участие H_2O в процессе формирования соединения фторопласта с поверхностью алюминия. Априори трудно было предположить присутствие такого количества молекул воды в плоскости разрушения.

Другой практически важный пример относится к разработкам микрофлюидных, микроканальных, электрофоретических аналитических систем (биочипов), состоящих из эластичной полидиметилсилоксановой (ПДМС) реплики с каналами и стеклянной пластины с электродами. За счет межмолекулярных сил, действующих на границе ПДМС/стекло, чип имеет удовлетворительную механическую прочность. Однако на границу раздела могут сегрегировать низкомолекулярные олигомеры,

остающиеся после отверждения ПДМС, что существенно ухудшает работу биочипа. Проведенное в камере ВПМС (рис. 6) отслаивание ПДМС реплики от стекла с одновременным анализом природы летучих продуктов и кинетики их выделения позволило контролировать и оптимизировать технологический процесс и качество адгезионного соединения в чипе.

В. Модельные объекты исследования имеют большое значение для решения проблемы структура–свойство. Прямое, бесклеевое, соединение двух зеркально полированных твердых поверхностей стекол и кристаллов (так называемый оптический контакт) важно не только с научной, но и с практической точки зрения [17]. Такая технология соединения материалов в настоящее время находит широкое применение в оптике и полупроводниковой электронике (например, для изготовления сложных высокоточных линз, прямого сращивания кремниевых пластин [18,19]). Какие же силы обеспечивают прочность этих долговечных газонепроницаемых „разборных“ соединений? Ответ был получен нами в опытах на парах цилиндрических образцов неорганических стекол различных марок. Оказалось, что при разрушении выделяются только молекулы воды (в количестве от 10^{13} до 10^{15} на один cm^2 геометрической площади контакта в зависимости от марки стекла). При этом количество выделившейся воды линейно связано с прочностью оптического контакта σ (рис. 7). Таким образом, довольно

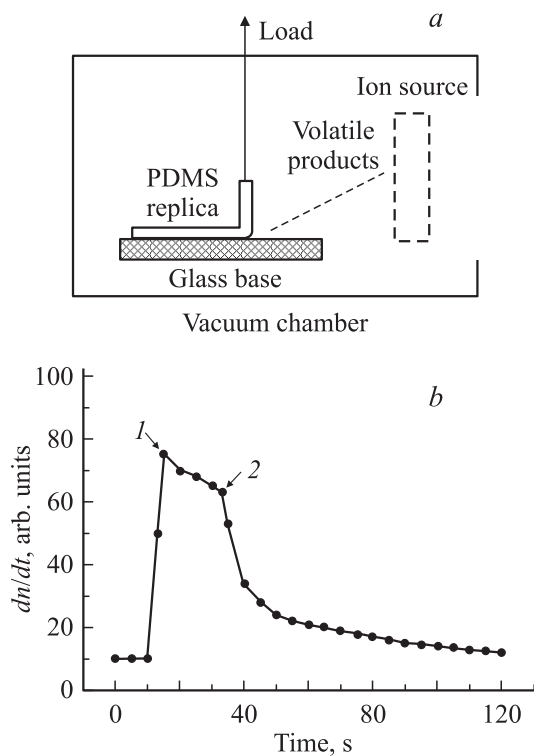


Рис. 6. a — схема опыта; b — скорость выделения одного из олигомеров ПДМС при частичном отслаивании реплики от стекла (1) и обратном восстановлении контакта в вакууме (2). Скорость отслаивания $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

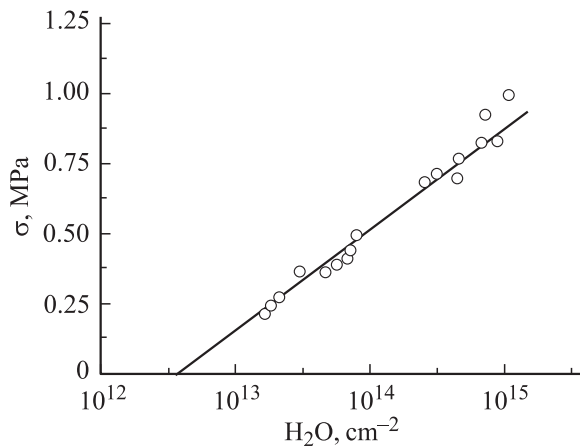


Рис. 7. Зависимость прочности оптического контакта от количества выделившихся молекул воды для различных марок стекол.

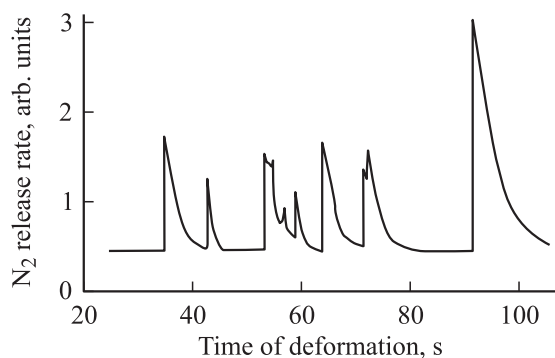


Рис. 8. Взрывообразный характер выброса азота N_2 при изгибе бруска углепластика (пояснение в тексте).

высокий уровень прочности оптического контакта определяется количеством молекул воды, адсорбированных на контактных поверхностях, или соответствующим числом водородных связей.

С. При решении задач, связанных с прочностью и надежностью конструкций из волокнистых композитов, важна информация о процессах рассеянного разрушения волокон. Деформирование и разрушение волокнистых композитов углерод–углерод (графитовые волокна, приготовленные из волокон полиакрилонитрила, в углеродной матрице) осуществлялось в нашем случае посредством трехточечного поперечного изгиба. Уже на ранних стадиях деформирования в процессе изгиба регистрируется многократное взрывообразное газовыделение (рис. 8). Летучие продукты в основном состоят из молекул N_2 (60–90% в зависимости от марки графитовых волокон), а также CO_2 и H_2O . Результаты опытов по разрыву отдельных графитовых волокон позволили однозначно приписать выделение N_2 из композита разрывам волокон. Опыты по термообработке этих волокон в камере ВПМС показали, что выделение из них N_2 начинается лишь при температурах, превышающих

те, которые использовались на стадии карбонизации–графитизации, т.е. выше $2000^\circ C$. Это означает, что азот входит в химическую структуру получаемых углеродных волокон. Также обнаружена корреляция между количеством выделившегося азота и модулем упругости волокон: чем выше модуль, тем меньшее количество азота выделяется при их разрушении. Образование CO_2 и H_2O мы связываем с потерей адгезионной связи между волокнами и матрицей. Таким образом, фрактоэмиссионный контроль обеспечивает важную информацию о поведении гетерогенных систем над нагрузкой и является прямым методом изучения их трещиностойкости, что особенно актуально при изучении таких материалов, как композиты типа углерод–углерод, исследование которых многими другими методами анализа невозможно.

2. Изучение свойств межфазных областей посредством анализа тонкого слоя макромолекул, адсорбированных на подложке

Опыт показывает, что тонкий слой макромолекул толщиной до 100 nm, находящийся на поверхности субстрата, представляет собой адекватную модель межфазной области и может рассматриваться в качестве удобного объекта, моделирующего переходную зону в полимере. Тонкие слои полимера можно наносить на подложку либо из раствора, либо путем механического контакта полимера с подложкой в вакууме или другой среде, реализуя эффект переноса. Последний вариант позволяет проводить предварительную очистку поверхности подложки в вакууме термодесорбцией и/или адсорбцию на нее определенных молекул, например H_2O . Изменяя параметры термической деструкции ультратонких полимерных пленок на подложках различной природы, в частности, величину энергии активации E , в зависимости от толщины пленки $E(\delta)$, можно выявить количественные изменения термостабильности приграничных макромолекул и характер их взаимодействия с подложкой. Глубина модификации полимерного слоя, т.е. его толщина, определяется также из $E(\delta)$. Измерение термостабильности приграничных макромолекул одновременно является тестом на наличие химического взаимодействия макромолекул с подложкой. Уменьшение энергии активации указывает на каталитическое действие поверхности подложки (например, возникновение комплекса с переносом заряда от функциональных групп макромолекулы на поверхностные атомы подложки), что приводит к значительному ослаблению межатомных связей внутри полимерной цепи. На рис. 9 приведены типичные кривые $E(\delta)$ для различных пар полимер–подложка. Таким образом, различные подложки в отношении данного полимера могут быть либо каталитически активными (Ta), либо инертными (Pt, Ni). Характер $E(\delta)$ указывает также на интенсивность катализа и каталитическую „емкость“ поверхности подложки.

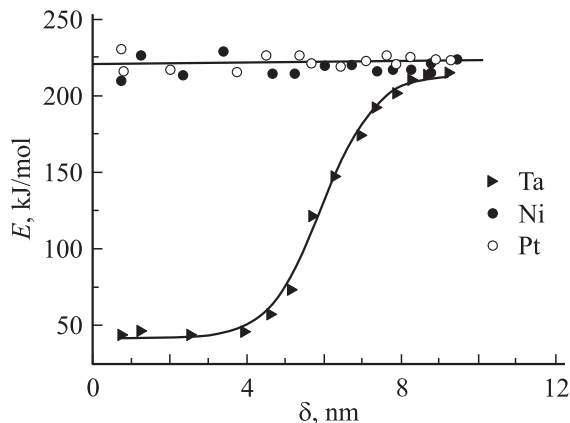


Рис. 9. Зависимость энергии активации термодеструкции субмикронных пленок полиметилметакрилата на тантале, никеле и платине от толщины пленки.

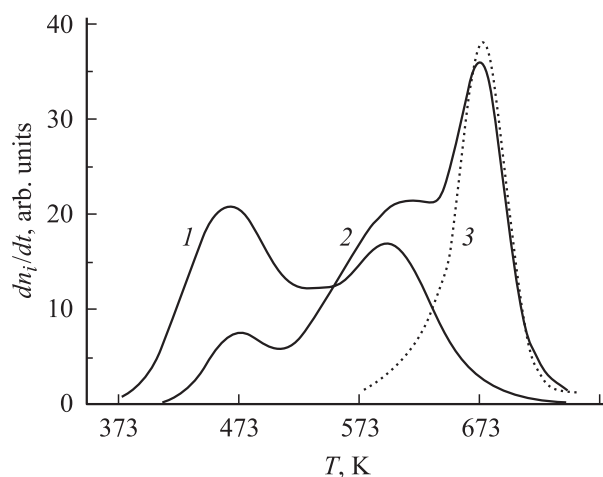


Рис. 10. Зависимость от температуры кинетики десорбции воды с исходной алюминиевой подложки (1), кинетики десорбции продуктов гидролиза сополимера, нанесенного на исходную подложку (2), и кинетики деструкции сополимера на „сухой“ подложке (3).

Подобные закономерности могут служить критерием при прогнозировании старения полимера на границе с субстратом в ходе его эксплуатации.

Наиболее характерным механизмом старения полимера на границе раздела и одновременно механизмом дефектообразования в приграничной зоне является процесс гидролиза макромолекул водой, неизбежно присутствующей на границе раздела. Гидролиз отрицательно влияет на долговечность адгезионных соединений и, конечно, должен учитываться при создании новых композиционных полимерных систем. На рис. 10 приведены данные по кинетике термодесорбции воды и гидролитической деструкции субмикронных пленок сополимера этилена с винилацетатом при его нанесении на исходную, т.е. „влажную“, и предварительно прогретую („сухую“) подложки. Видно, что гидролиз сополимера

(уксусная кислота—продукт гидролиза) и десорбция воды протекают в одних и тех же температурных интервалах. Независимые сравнительные испытания на водостойкость этих покрытий, нанесенных на „влажную“ и „сухую“ алюминиевые подложки, однозначно указывают на преимущество последних. „Сухой“ способ нанесения покрытий демонстрирует более высокую и стабильную адгезию. Аналогичные результаты получены для подложек из других металлов.

3. Композиционные системы полимер–фуллерен

С развитием методов введения в полимерную матрицу молекулярных наполнителей, к которым относится новая аллотропная форма углерода — фуллерен (например, C_{60} и C_{70}), связываются надежды обнаружения новых уникальных свойств этих композиций по сравнению с чистыми полимерными матрицами. Понимание свойств этих композиционных систем сдерживается недостаточной информацией о структурном состоянии и температурных перестройках молекул фуллерена в полимерах. Известно, что даже в низкомолекулярных органических веществах растворимость фуллерена часто не превышает долей процентов. Основным препятствием при экспериментальном исследовании систем полимер–фуллерен является недостаточная чувствительность и сложность интерпретации данных при использовании многих общепринятых структурных методов. В настоящей работе показано, что высокая чувствительность к потоку молекул в газовой фазе, характерная для метода термодесорбционной масс-спектрометрии, позволяет получать детальную информацию о состоянии фуллерена в системе полимер–фуллерен даже при очень низких концентрациях фуллерена (рис. 11). Было обнаружено, что характер взаимодействия макромолекул с фуллереном и его структурное состояние в матрице проявляются на

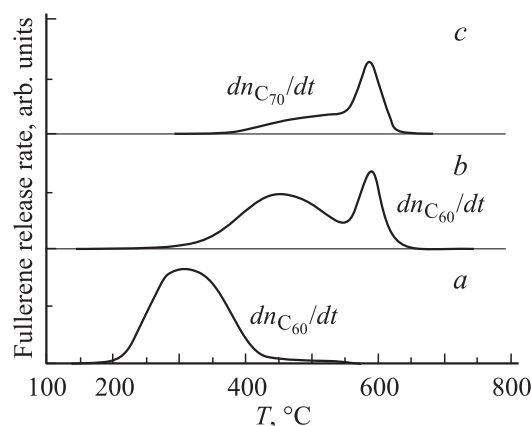


Рис. 11. Кинетика термодесорбции C_{60} с поверхности полиимидного (ПИ) покрытия (а), C_{60} из покрытия ПИ– C_{60} (b), C_{70} из покрытия ПИ– C_{70} (c). Концентрация молекул фуллерена в покрытиях $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

термодесорбционных зависимостях молекул фуллерена и продуктов деструкции самих полимерных матриц.

Полученные данные весьма ценны для выбора условий формирования полимер-фуллереновых композиций самого разнообразного назначения, например трибологического, оптического, медицинского [20–22]. Наши работы показывают, что метод термодесорбционной масс-спектрометрии позволяет количественно исследовать процессы диффузии молекул фуллерена и процессы растворения кластеров фуллерена в полимерных матрицах [23]. Развитие экспериментальных исследований в этом направлении мы видим в комплексном применении обсужденных выше методов фрактоэмиссии и термодесорбции для изучения систем полимер-фуллерен. При этом, с нашей точки зрения, практически важным направлением работ может стать исследование на этих композиционных системах природы и кинетики образования продуктов термомеханических реакций, протекающих непосредственно в узлах сухого трения, эксплуатируемых в высоком вакууме и/или в выбранных газовых средах.

В заключение авторы выражают уверенность в перспективности метода МСНС для дальнейших исследований деструкционных процессов в твердых телах разнообразной природы.

Список литературы

- [1] В.Р. Регель, Т.М. Муинов, О.Ф. Поздняков. ФТТ **4**, 9, 2468 (1962).
- [2] W.E. Baumgartner, J.A. Hammond, G.E. Myers, W.C. Stapleton. Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pol. Chem. **14**, 1, 448 (1973).
- [3] M.A. Grayson, C.J. Wolf, R.L. Levy, D.B. Miller. J. Pol. Sci. Pol. Phys. **14**, 1601 (1976).
- [4] J.T. Dickinson, L.C. Jensen. J. Mater. Res. **6**, 1, 112 (1991).
- [5] G.P. Fox, J. Soria-Ruiz. Proc. Roy. Soc. (London) A **317**, 79 (1970).
- [6] V.R. Regel, T.M. Muinov, O.F. Pozdnyakov. Physical Basis of Yield and Fracture. Conf. Proc. Oxford (1966). P. 194.
- [7] О.Ф. Поздняков, В.Р. Регель. ФТТ **10**, 12, 3664 (1968).
- [8] В.Р. Регель, О.Ф. Поздняков, В.А. Мальчевский, М.Г. Фальковский. Высокомолекуляр. соединения А **13**, 2078 (1971).
- [9] Б.Я. Быльский, О.Ф. Поздняков, В.Р. Регель, Б.П. Редков. Механика полимеров **5**, 835 (1973).
- [10] В.В. Болдырев, В.Р. Регель, О.Ф. Поздняков, Ф.Х. Уракаев, Б.Я. Быльский. ДАН СССР **221**, 3, 634 (1975).
- [11] J.J. Bickerman. The Science of Adhesive Joints. Academic Press (1968). 164 p.
- [12] А.А. Берлин, В.Е. Басин. Основы адгезии полимеров. Химия, М. (1974). 392 с.
- [13] Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology / Ed. W.A. Goddard, D.W. Brenner, S.E. Lyshevski, G.J. Iafrate. CRC Press. London–N. Y.–Washington (2003). 755 p.
- [14] Б.А. Мамырин, В.И. Каратаев, Д.В. Шмикк. ЖЭТФ **64**, 1, 82 (1973).
- [15] V. Petica, D. Tabor. Surf. Sci. **89**, 191 (1979).

- [16] О.Ф. Поздняков, Б.П. Редков. В сб.: Механизмы повреждаемости и прочность гетерогенных материалов. РТП ЛИИЯФ, (1985). С. 40.
- [17] П.М. Елхин, Ю.В. Лисицын, О.Ф. Поздняков, В.С. Юдин. ФХС **5**, 611 (1986).
- [18] В.Б. Воронков, И.В. Грехов, В.А. Козлов. ФТП **25**, 2, 208 (1991).
- [19] R. Stengl, T. Tan, U. Gosele. J. Appl. Phys. **28**, 10, 1735 (1989).
- [20] A.O. Pozdnyakov, V.V. Kudryavtsev, K. Friedrich. Wear **254**, 501 (2003).
- [21] N. Kamanina, L. Kaporskii, A.O. Pozdnyakov, V. Kotov. SPIE J. **3939**, 228 (2002).
- [22] А.О. Поздняков, Е.Ю. Меленевская, О.В. Ратникова, Б.М. Гинзбург. ЖПХ **76**, 12, 2015 (2003).
- [23] А.О. Поздняков, Б.М. Гинзбург, Т.А. Маричева, В.В. Кудрявцев, О.Ф. Поздняков. ФТТ **46**, 7, 1328 (2004).