

06

Наноиндентирование твердого керамического покрытия, сформированного на мягких подложках

© М.А. Сурменова,² Р.А. Сурменов,² А.И. Тюрин,¹ Т.С. Пирожкова,¹ И.А. Шуварин¹

¹ Научно-образовательный центр „Нанотехнологии и наноматериалы“ Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, 392000 Тамбов, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия
e-mail: tyurin@tsu.tmb.ru

(Поступило в Редакцию 2 июля 2015 г.)

Исследованы твердость и модуль Юнга тонкого покрытия на основе гидроксиапатита, сформированного методом высокочастотного магнетронного распыления на подложках из магниевых сплавов, титана и стали. Установлено, что для таких покрытий величины твердости и модуля Юнга с ростом глубины проникновения стремятся к значениям, характерным для подложек. Показано, что наблюдаемая разница значений твердости и модуля Юнга при малых глубинах отпечатка ($h < 80-100$ nm) может быть обусловлена различиями физико-механических свойств покрытий, а при больших глубинах ($h > 100$ nm) — дополнительным влиянием прочностных свойств материала подложки.

Введение

В травматологии и ортопедии широко используют перманентные материалы на основе титана, сплавов титана и нержавеющей стали [1,2]. Поэтому к настоящему времени накоплен довольно значительный объем материала о механизмах остеоинтеграции этих материалов с костной тканью [2]. Однако недостаточно полное соответствие этих материалов всем требованиям, предъявляемым травматологией и ортопедией к биodeградируемым материалам, приводит к необходимости поиска новых материалов. Поэтому в настоящее время во всем мире специалисты интенсивно обсуждают перспективы использования в качестве биodeградируемых материалов сплавов на основе магния [3].

Однако на настоящий момент в отечественной литературе практически отсутствуют сообщения о применении магниевых сплавов в качестве основы резорбируемых имплантатов для ортопедических приложений. При этом зарубежные специалисты, отмечая высокую перспективность этих материалов, считают недостаточно изученным ряд вопросов, связанных с их использованием. Дискутируются, в частности, такие проблемы, как контроль скорости резорбции, механическая стабильность и преимущества использования данных материалов по сравнению с материалами, традиционно применяемыми для металлических перманентных имплантатов [3]. Возможности применения кальций-фосфатного покрытия с целью контроля коррозии и увеличения биосовместимости поверхности биоинертных металлических имплантатов были продемонстрированы в экспериментальных исследованиях *in vitro* и *in vivo* [4,5].

Восстановление целостности костной ткани при повреждениях, исправление врожденных либо приобретенных деформаций различных костных сегментов опорно-двигательного аппарата являются основной задачей

травматологии и ортопедии. Широкое распространение в травматологической практике получили компрессионно-дистракционные аппараты (спицевые, стержневые и спице-стержневые) для фиксации и репозиции переломов самой разной локализации. Прочно завоевал свое место в современной ортопедической практике аппарат, разработанный Гавриилом Илизаровым. Наиболее доступными и широко распространенными материалами для ортопедических имплантатов являются нержавеющие хромоникелевые стали 12Х18Н9Т и 12Х18Н10Т, обладающие требуемыми механическими свойствами. Одним из путей повышения биосовместимости изделия из стали является формирование на его поверхности биосовместимого покрытия.

Технически чистый титан и его сплавы (Ti6Al4V) являются материалами, наиболее часто используемыми в клинической практике. Технически чистый титан используется в подавляющем большинстве случаев для изготовления медицинских имплантатов: дентальных, винтов, минипластин и т. д. Поверхность титана является биоинертной, что в большинстве случаев приводит к образованию нежелательной фиброзной капсулы. Как и для стали, нанесение биосовместимого покрытия на поверхность титана является решением задачи увеличения биосовместимости поверхности имплантата.

Нанесение тонких покрытий может осуществляться различными методами (ионно-плазменный, ионно-лучевой, дуговым разрядом, химического осаждения, магнетронного распыления и др.). При этом магнетронное распыление по сравнению с другими методами обладает рядом достоинств, основными из которых является высокая однородность состава и функциональных свойств, а также хорошая адгезия покрытия к подложке. В качестве основного компонента биосовместимых покрытий преобладает использование гидроксиапатита. При этом использование в процессе ВЧ-магнетронного

распыления мишеней разного состава позволяет получать покрытия на основе анион- и катионзамещенного гидроксиапатита [6–8].

Кроме того, при создании современных ортопедических имплантатов исследователи наряду с биосовместимостью для организма придают большое значение прочности и долговечности имплантата, поскольку эти изделия в процессе практического использования подвергаются существенным механическим нагрузкам. Поэтому такие материалы должны обладать значительной механической прочностью, особенно под действием динамических нагрузок.

Учитывая малую толщину наносимых пленок, которая обычно составляет десятки-сотни нанометров, и их хорошую адгезию с материалом подложки, определение прочностных свойств может быть определено хорошо развитыми методами наноиндентирования [9–11].

С помощью наноиндентирования возможно исследование различных механических свойств твердых тел, адгезионной прочности, особенностей развития упругой и пластической деформации и др. [12–21].

Определение нанотвердости — H и модуля Юнга — E тонкой пленки покрытия на основе гидроксиапатита (ГА), нанесенного на подложку из металла или металлического сплава, является сложной задачей для наноиндентирования, поскольку твердая и жесткая пленка находится на мягкой и эластичной подложке. При этом осаждение тонких пленок часто изменяет механические характеристики как самой пленки, так и подложки. У пленки это происходит, как правило, за счет размерных эффектов и изменения химического состава, а у подложки — за счет химической реакции при формировании пленки.

Настоящая работа посвящена определению твердости и модуля Юнга для „твердого“ покрытия на основе ГА, осажденного методом ВЧ-магнетронного распыления на „мягкую“ подложку из металла и металлических сплавов (титан BT1-0, магниевый сплав AZ31 и аустенитная сталь 12X18H10T).

Материалы и методы

В качестве подложек использовались технически чистый титан BT1-0, аустенитная сталь 12X18H10T и магниевый сплав AZ31. Для создания развитого рельефа у подложки из титана производилось его химическое травление в растворе 1 ml HF + 2 ml HNO₃ + 2.5 ml H₂O. Пескоструйная обработка поверхности образцов магниевого сплава проводилась с использованием порошка окиси алюминия, средний размер сферических частиц составлял 55 μm.

Для синтеза покрытий была использована автоматизированная установка ВЧ-магнетронного распыления с генератором COMDEL (13.56 MHz), позволяющая модифицировать поверхность различных материалов в условиях сверхвысокого безмаслянного вакуума в низкотемпературной плазме. Детальное описание установки

и процесса получения покрытия на основе ГА описано в работах [13,22].

Исследование морфологии пленки и подложки проводилось с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Merlin со спектрометром энергетического дифракционного рентгеновского микроанализа IncaEnergy 350X–Max 80.

Фазовый состав и структура ГА-покрытий были исследованы методом рентгеновской дифракции (XRD-7000, Shimadzu, Япония) с использованием CuK_α-излучения ($\lambda = 0.154$ nm) в Брегг-Брентано геометрии, 2 θ диапазоне от 10° до 60° (скорость сканирования 2.0°/min, шаг сканирования 0.02°, время экспозиции 1.0 s и напряжении 30 kV и токе 30 mA). В качестве стандарта использовалась карточка ICDD для ГА (#9-0432).

В качестве прибора для исследований локальных физико-механических свойств был выбран Нанотрибоиндентометр TI-950 Triboindenter (Hysitron, USA), который позволяет определять нанотвердость и модуль Юнга в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Определение H и E основано на методике Оливера и Фарра [23,24], которая заключается в непрерывном измерении величины приложенной силы P и глубины отпечатка — h , построении характерных $P(h)$ диаграмм и учете реальной геометрии используемого индентора. При индентировании был использован индентор Берковича.

Результаты и обсуждение

Толщина покрытия, сформированного методом ВЧ-магнетронного осаждения, достигала 700 ± 85 nm. На рис. 1 представлены дифрактограммы ГА-покрытий, напыленных на различные подложки. На дифрактограммах покрытий кроме дифракционных максимумов, характерных для ГА (25.9, 31.8, 32.2, 32.9, 34.0°), присутствуют рефлексы материала подложек.

Ранее [13] нами было изучена серия покрытий, полученных при одинаковых технологических условиях, но с разным временем напыления. Пленка на каждом этапе напыления рассматривалась как своеобразный срез. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было выявлено, что покрытие представляет собой нанокомпозит, состоящий из включений нанокристаллической фазы ГА, разделенной аморфной прослойкой или отдельными областями аморфной матрицы.

Аморфная фаза наблюдалась преимущественно в виде отдельных областей, а не только в виде тонких прослоек однородной толщины по границам зерен. Также наблюдалось присутствие кристаллитов, по границе которых не было обнаружено дополнительных прослоек аморфной фазы. На границах раздела присутствовали дислокации несоответствия, приводящие к появлению дальнедействующих полей упругих напряжений в наноматериалах. Рентгеноструктурный анализ покрытия на основе кремнийзамещенного ГА показал, что особенностью формирования текстурированных пленок является

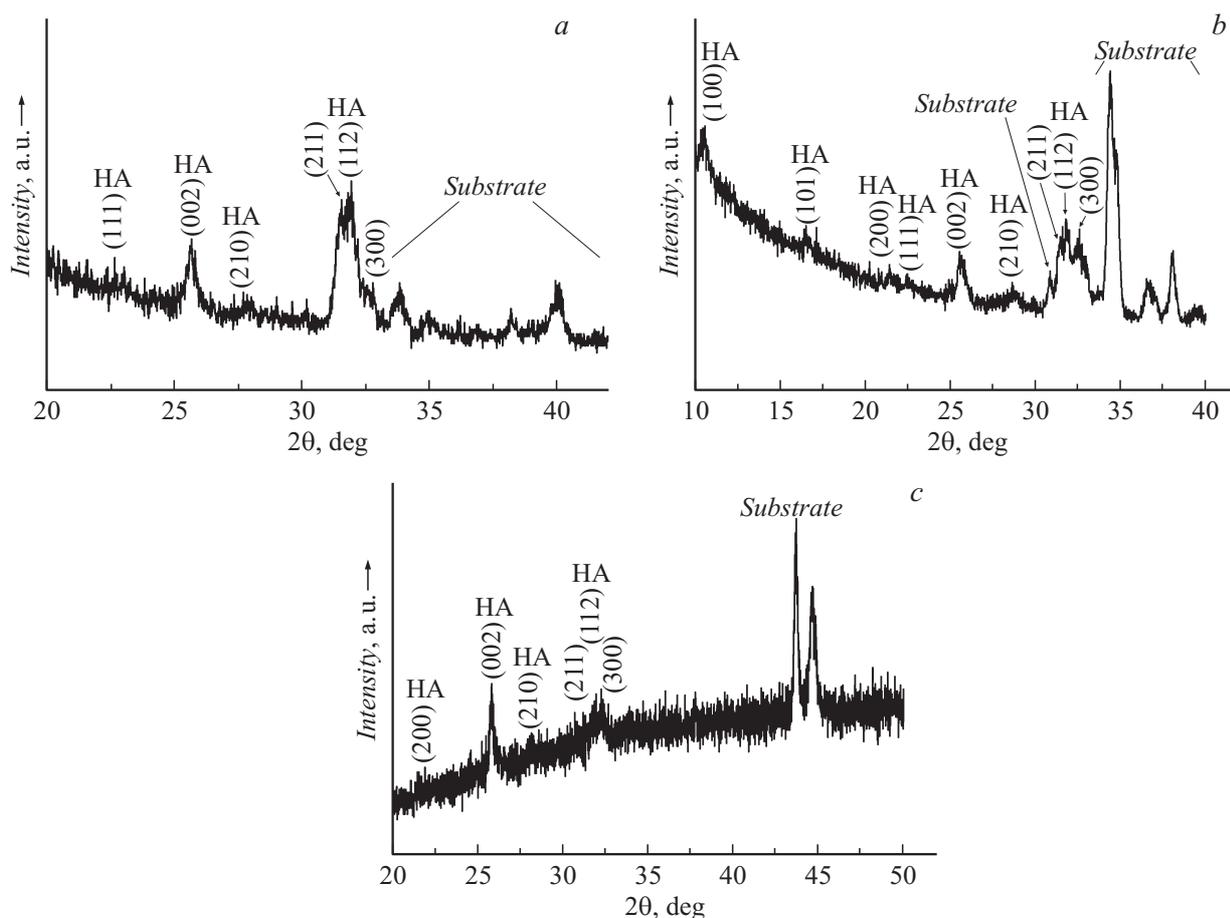


Рис. 1. Типичные дифрактограммы ГА-покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления керамической мишени на поверхности различных материалов: *a* — титан VT 1-0, *b* — магниевый сплав AZ31 и *c* — аустенитная сталь 12X18H10T.

анизотропия размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Увеличение ОКР может указывать на тот факт, что по мере развития текстурирования уменьшается доля межкристаллитного пространства в результате селективного роста кристаллитов.

Согласно исследованиям топологии поверхности на микроуровне, у покрытия, сформированного на подложке из аустенитной стали, также отсутствует зеренная структура (рис. 2, *c*). На поверхности покрытия, сформированного на химически протравленном титане, напротив, наблюдается образование куполообразных зерен (рис. 2, *a*). Следует отметить, что в случае покрытия на магниевом сплаве (рис. 2, *b*) на поверхности можно наблюдать зерна, но их расположение носит неравномерный характер. Происходит их скапливание в углублениях, при этом некоторые из них отделены достаточно четкой границей.

Результаты определения физико-механических свойств (твердости и модуля Юнга) пленок ГА, нанесенных на различные подложки, представлены на рис. 3–5. Из приведенных данных видно, что характер зависимостей твердости от глубины проникновения у ГА-покрытия на различных подложках (аустенитная сталь, титан и магниевый сплав) идентичны.

Наблюдается снижение нанотвердости системы покрытие-подложка при увеличении h_c в интервале от 100 до 600 nm. При дальнейшем увеличении глубины проникновения ($h_c > 600$ nm) величина H практически не изменяется. Наблюдаемый характер уменьшения H от глубины проникновения индентора может быть обусловлен несколькими причинами, среди которых наиболее вероятными являются наличие размерных эффектов в твердости получаемого покрытия и влияние прочностных свойств материала подложки (твердость ГА-покрытия значительно выше, чем у материала подложки). Поскольку хорошо известно, что получаемые при индентировании значения H и E отражают свойства материала только в случае, когда зона деформации материала под индентором не превышает толщины исследуемого материала d . При этом стандартные требования к процедуре измерения твердости обычно включают следующую рекомендацию: глубина отпечатка h должна быть не более 1/10 толщины слоя исследуемого материала d , свойства которого необходимо измерить. Выполнение этого требования исключает влияние подложки на результаты индентирования [9,11]. Для разных конкретных случаев (мягкая пленка на жесткой подложке, жесткая пленка на мягкой подложке

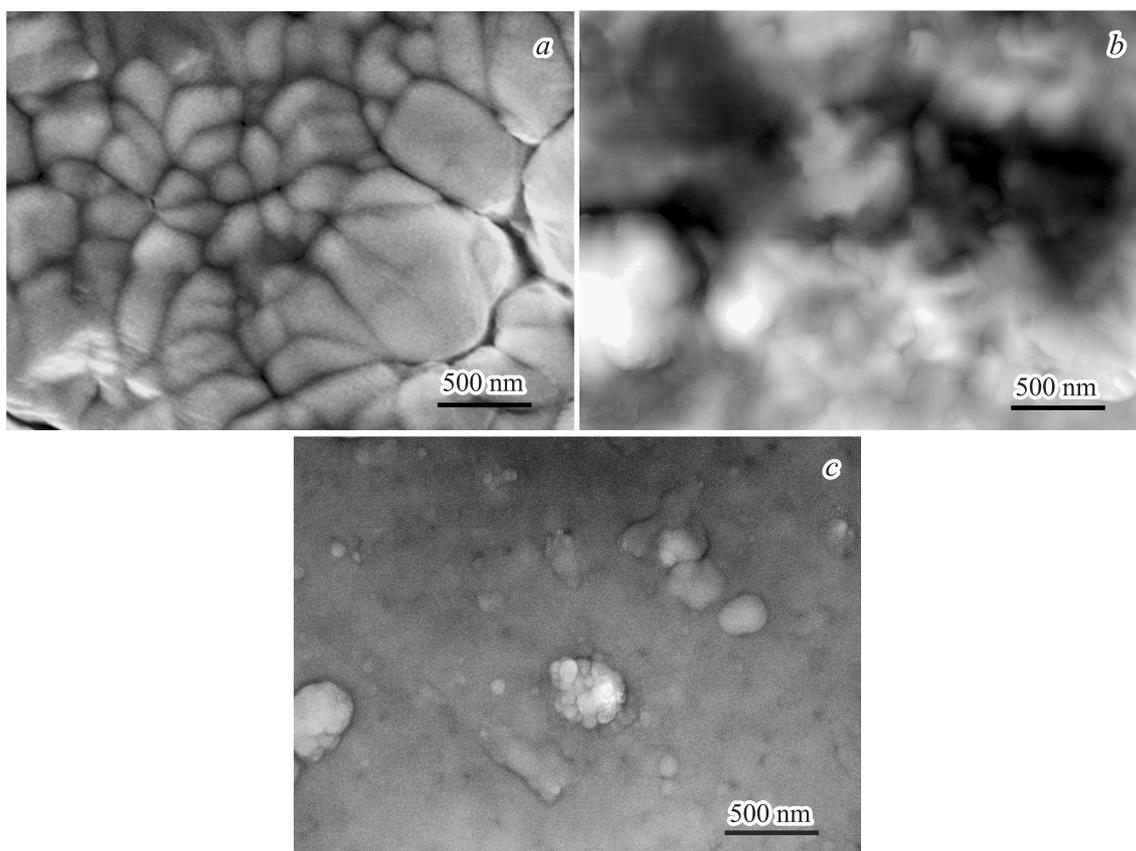


Рис. 2. Микрофотографии покрытия, полученного ВЧ-магнетронным распылением керамической мишени на основе ГА на поверхности различных подложек: *a* — титан ВТ 1-0, *b* — магниевый сплав AZ31 и *c* — аустенитная сталь 12X18H10T.

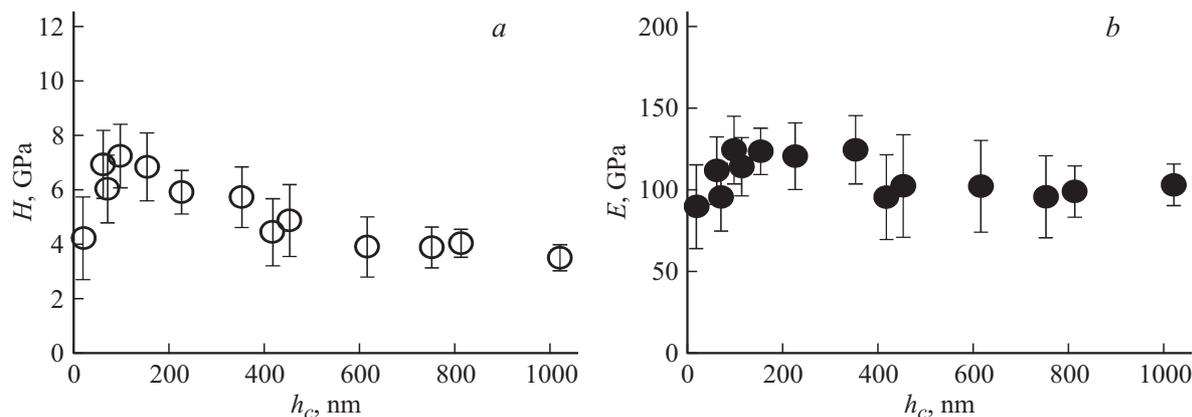


Рис. 3. Зависимость нанотвердости H (*a*) и модуля Юнга E (*b*) от глубины пластического отпечатка h_c при индентировании образца титана с нанокристаллическим ГА-покрытием.

с разными соотношениями характеристик) предложены свои подходы и методики, позволяющие работать и при менее строгих условиях, когда $h/d > 1/10$ [11,21,25–30].

В нашем случае исследования проведены в достаточно широком интервале глубин отпечатка (от $h/d < 1/20$ до $h/d > 1$). Поэтому проводить оценку получаемым результатам измерения локальных механических свойств необходимо в зависимости от величины h . Учитывая

толщину исследуемых пленок ГА ($d = 700 \pm 85$ nm) при $h < 80–100$ nm, когда выполняется необходимый критерий ($h/d < 1/10$) и деформация под индентором не затрагивает материал подложки, числовые значения величин H и E отражают свойства, характерные для материала покрытия (см. таблицу).

При больших глубинах отпечатка ($h/d > 1/10$) уже не выполняются необходимые условия, и зона деформации

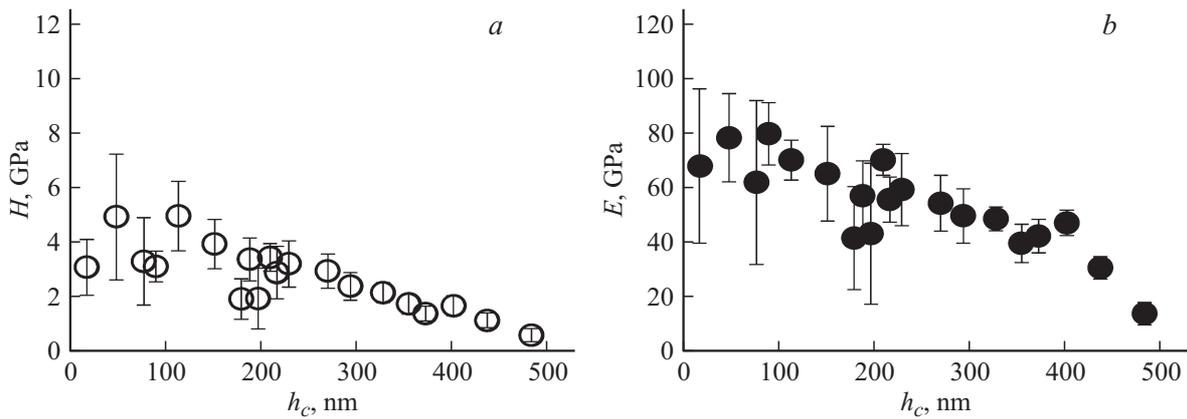


Рис. 4. Зависимость нанотвердости H (a) и модуля Юнга E (b) от глубины пластического отпечатка h_c при индентировании образца магниевого сплава с нанокристаллическим ГА-покрытием.

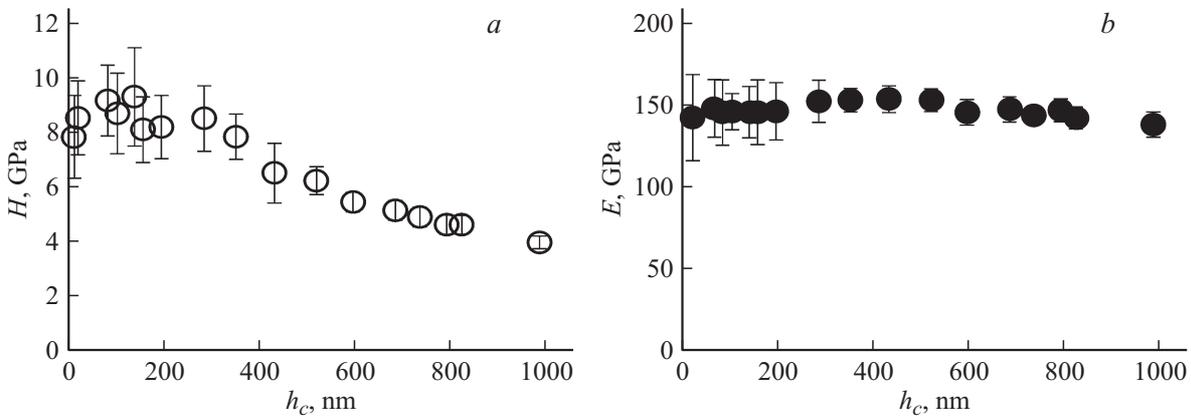


Рис. 5. Зависимость нанотвердости H (a) и модуля Юнга E (b) от глубины пластического отпечатка h_c при индентировании образца аустенитной стали 12X18H10T с нанокристаллическим ГА-покрытием.

под индентором может включать деформацию материала подложки. Это приводит в случае мягкой подложки к увеличению влияния свойств материала подложки с ростом h и занижению получаемых значений измеряемых величин. А при еще большем росте h материал подложки будет оказывать определяющее значение на получаемые числовые значения, что и проявляется на характерных зависимостях твердости от глубины отпечатка при $h > 600$ nm (рис. 3–5).

Однако при рассмотрении фактора влияния глубины отпечатка на результаты измерения нанотвердости необходимо учитывать и тот факт, что наряду с влиянием толщины пленки (при $h/d > 1/10$) на результаты определения твердости могут оказывать влияние и размерные эффекты, обусловленные, например, изменением механических свойств покрытия с ростом глубины отпечатка за счет различной внутренней структуры самого получаемого ГА-покрытия на разных расстояниях от подложки. Так, известно, что материал подложки и тип ростовой поверхности задают в значительной степени механизм роста тонкой пленки из газовой фазы: послойный, островковый и промежуточный. Нами проведены подробные исследования свойств покрытия на

основе ГА в зависимости от исходного поверхностного рельефа титановой подложки, а также преобразование его морфологии в процессе роста. Исследования показали существенные отличия в механизмах роста покрытия, в результате чего образуются зерна разных форм и размеров [13]. В ряде случаев типичной зеренной структуры у покрытия на основе ГА может вообще не наблюдаться [31,32]. В настоящей работе ГА-покрытие, сформированное на различных подложках, обладает разной морфологией, что свидетельствует о разных механизмах его роста. Поэтому этот фактор также может вносить свой вклад в изменение локальных механических свойств покрытия.

Кроме того, условия реальной эксплуатации возможных изделий (имплантов) на основе создаваемого ГА-покрытия и материала подложки могут быть очень разнообразными по типу и величине механических воздействий. Это требует проведения исследований при различных условиях, приводящих к деформированию материала на разную глубину. Поэтому знание реальных механических характеристик получаемого композита покрытие–подложка при разных глубинах отпечатка может послужить хорошей основой для выбора матери-

Локальные физико-механические характеристики исследованных образцов керамического покрытия на различных подложках, исследованные методом наноиндентирования

Тип образца	h_c , nm	H , GPa	E , GPa
Титан	100	4.0 ± 0.2	143.0 ± 6.2
	50	3.5 ± 0.5	126.7 ± 12
ГА-покрытие на титане	100	6.8 ± 0.3	123.5 ± 6.1
	50	7.54 ± 0.6	113.0 ± 9.0
Аустенитная сталь 12X18Н10Т	100	5.24 ± 0.10	167.5 ± 3.0
	50	5.05 ± 0.15	163.0 ± 5.0
ГА-покрытие на аустенитной стали 12X18Н10Т	100	9.1 ± 0.3	144.8 ± 2.0
	50	8.8 ± 0.5	146.7 ± 4.0
Магнийевый сплав AZ31	100	1.19 ± 0.32	44.24 ± 3.40
	50	0.90 ± 0.80	37.01 ± 22.30
ГА-покрытие на магниевом сплаве AZ31	100	3.29 ± 0.82	69.59 ± 11.17
	50	3.65 ± 1.2	54.58 ± 19.67

ала подложки в зависимости от условий эксплуатации импланта.

Результаты измерения модуля Юнга показывают, что величина E покрытия стремится к значению E подложки во всех исследуемых случаях. Необходимо отметить, что в случае ГА-покрытия на мягкой и эластичной подложке из магниевого сплава уже при малой глубине проникновения индентора значения E соответственно меньше, чем в случаях ГА-покрытия на стальной и титановой подложках. Аналогичная ситуация наблюдается авторами работы [21] при исследовании Si пленки на Al-подложке. Объяснение данного факта авторами работы [21] основывается на том, что поля упругих напряжений являются дальнедействующими и упругая деформация не локализуется внутри пленки даже при небольшой глубине индентирования. В ситуации, когда разница между упругими свойствами покрытия и подложки значительна, подложка подвергается упругой деформации уже на малой глубине проникновения. Это происходит по причине того, что развивающиеся в более эластичной подложке упругие напряжения меньше, чем в пленке при одинаковой степени деформации.

Заключение

В работе проведено исследование механических характеристик покрытия, сформированного методом ВЧ-магнетронного распыления мишени ГА на различных подложках: титан, аустенитная сталь и магниевый сплав. Наблюдаемый характер зависимостей измеряемых значений твердости и модуля Юнга от глубины проникновения для ГА-покрытия на различных подложках определяется стремлением (при глубинах отпечатка, сопоставимых с толщиной покрытия) к достижению характерных для подложки значений H и E . Показано, что наблюдаемая разница значений H и E может возникнуть: при малых глубинах отпечатка ($h < 80-100$ nm)

в результате различия свойств ГА-покрытий, сформированных на разных подложках, обусловленных влиянием морфологии и типа материала подложки на механизмы роста, а при больших глубинах ($h > 100$ nm) — дополнительным влиянием на результаты измерений прочностных свойств материала подложки.

Авторы выражают благодарность Т.М. Мухаметкалиеву за напыление кальций-фосфатных покрытий. Осаждение и исследование покрытия на магниевом сплаве выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекта № 14-13-00274). Осаждение и исследование покрытия на подложки стали и титана выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проекта № 14-08-31027).

Список литературы

- [1] *Eppe M., Surmenev R.A.* // RSC Adv. 2013. Vol. 3. N 28. P. 11057.
- [2] *Anselme K.* // OsteoporosInt. 2011. Vol. 22. P. 2037–2042.
- [3] *Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G.* // Biomaterials. 2006. Vol. 27. P. 1728–1734.
- [4] *Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A.* // Acta Biomaterialia. 2014. Vol. 10. P. 557–579.
- [5] *Shadanbaz S., Dias G.J.* // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8. N 1. P. 20–30.
- [6] *Surmeneva M.A., Chaikina M.V., Zaikovskiy V.I., Pichugin V.F., Buck V., Prymak O., Eppe M., Surmenev R.A.* // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 218. P. 39–46.
- [7] *Surmeneva M.A., Kovtun A., Peetsch A., Gorozha S.N., Sharonova A.A., Pichugin V.F., Grubova I.Y., Ivanova A.A., Teresov A.D., Koval N.N., Buck V., Wittmar A., Ulbricht M., Prymak O., Eppe M., Surmenev R.A.* // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 11 240–11 246.
- [8] *Syromotina D.S., Surmeneva M.A., Gorozha S.N., Pichugin V.F., Ivanova A.A., Grubova I.Yu., Kravchuk K.S., Gogolinskii K.V., Prymak O., Eppe M., Surmenev R.A.* // Russian Physics Journal. 2014. Vol. 56. N 10. P. 1198–1205.

- [9] *Bhushan B.* Springer Handbook of Nanotechnology. Berlin: Springer, 2010. 1968 p.
- [10] *Fischer-Cripps A.C.* Nanoindentation. N.Y.: Springer, 2011. 280 p.
- [11] *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
- [12] *Surmeneva M.A., Tyurin A.I., Mukhametkaliyev T.M., Pirozhkova T.S., Shuvarin I.A., Syrtanov M.S., Surmenev R.A.* // J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2015. Vol. 46. P. 127–136.
- [13] *Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Tyurin A.I., Mukhametkaliyev T.M., Teresov A.D., Koval N.N., Pirozhkova T.S., Shuvarin I.A., Oehr C.* // Thin Solid Films. 2014. Vol. 571. P. 218–224.
- [14] *Викторов С.Д., Головин Ю.И., Кочанов А.Н., Тюрин А.И., Шуклинов А.В., Шуварин И.А., Пирожкова Т.С.* // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. N 4. С. 46–54.
- [15] *Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Гарибин Е.А., Головин Ю.И., Демиденко А.А., Дукельский К.В., Кузнецов С.В., Миронов И.А., Осико В.В., Смирнов А.Н., Табачкова Н.Ю., Тюрин А.И., Федоров П.П., Шиндяпин В.В.* // Перспективные материалы. 2010. N 5. С. 5–12.
- [16] *Головин Ю.И., Тюрин А.И., Хлебников В.В.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 91–95.
- [17] *Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Farber V.Ya.* // Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties. 2002. Vol. 82. N 10 SPEC. P. 1857–1864.
- [18] *Khonik V.A., Golovin Yu.I., Ivolgin V.I., Tyurin A.I., Kitagawa K.* // Scripta Materialia. 2001. Vol. 45. N 8. P. 947–952.
- [19] *Головин Ю.И., Тюрин А.И.* // Материаловедение. 2001. N 1. С. 14.
- [20] *Головин Ю.И., Тюрин А.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. N 10. С. 49.
- [21] *Шугуров А.Р., Панин А.В., Оскомов К.В.* // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 6. С. 1007–1012.
- [22] *Pichugin V.F., Surmenev R.A., Shesterikov E.V., Ryabtseva M.A., Eshenko E.V., Tverdokhlebov S.I., Prymak O., Epple M.* // Surface & Coatings Technology. 2008. Vol. 202. N 16. P. 3913–3920.
- [23] *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564–1583.
- [24] *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3–20.
- [25] *Huang Y., Zhang F., Hwang K.C., Nix W.D.* // J. Mechanics and Physics of Solids. 2001. Vol. 49. N 9. P. 1997–2014.
- [26] *Zhang F., Saha R., Huang Y., Nix W.D., Hwang K.C., Qu S., Li M.* // International J. Plasticity. 2007. Vol. 23. N 1. P. 25–43.
- [27] *Bhushan B.* // J. Colloid and Interface Science. 2012. Vol. 367. N 1. P. 1–33.
- [28] *Saha R., Nix W.D.* // Acta Materialia. 2002. Vol. 50. N 1. P. 23–38.
- [29] *Abadias G., Dub S., Shmegeera R.* // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 200. N 22. P. 6538–6543.
- [30] *Pei Y.T., Song G.M., Sloof W.G., De Hosson J.Th.M.* // Surface and Coatings Technology. 2007. Vol. 201. N 16. P. 6911–6916.
- [31] *Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Nikonova Yu.A., Selezneva I.I., Ivanova A.A., Putlyaev V.I., Prymak O., Epple M.* // Appl. Surface Science. 2014. Vol. 317. P. 172–180.
- [32] *Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Пичугин В.Ф., Коваль Н.Н., Тересов А.Д., Иванова А.А., Грубова И.Ю., Игнатов В.П., Примак О., Эппле М.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. N 10. С. 32.