

06;12

Ионный синтез наночастиц серебра в вязкотекучей эпоксидной смоле

© А.Л. Степанов,^{1,2} Р.И. Хайбуллин,² В.Ф. Валеев,² Ю.Н. Осин,² В.И. Нуждин,² И.А. Файзрахманов²¹ Лазерный центр Ганновера,
30419 Ганновер, Германия² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН,
420029 Казань, Россия
E-mails: a.stepanov@lzh.de anstep@kfti.knc.ru

(Поступило в Редакцию 16 июня 2008 г.)

Представлена методика ионного синтеза наночастиц серебра в эпоксидной смоле, находящейся в вязкотекучем состоянии (вязкость $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$). Ионная имплантация вязкотекучего и стеклообразного полимера проводилась ионами серебра с энергией 30 keV , плотностью тока в ионном пучке $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в интервале доз от $2.2 \cdot 10^{16}$ до $7.5 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$. В результате были сформированы эпоксидные слои, содержащие в своем объеме наночастицы серебра, которые исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии и оптической абсорбционной спектроскопии. Установлено, что при использовании вязкотекучего состояния полимера удается повысить коэффициент диффузии имплантируемой примеси, что стимулирует зарождение и рост наночастиц при малых дозах имплантации и позволяет достигнуть более высоких значений фактора заполнения металлом полимера.

PACS: 61.46.w, 61.46.Df, 61.25.hk, 82.35.x

Введение

Актуальной задачей настоящего времени является поиск и создание новых композиционных материалов на основе полимеров, содержащих металлические наночастицы (МН) для приложений в области нелинейной оптики и магнитооптики [1–3]. Перспективным методом формирования МН в полимерной матрице является ионная имплантация, позволяющая осуществлять контролируемый синтез МН на различных глубинах под поверхностью облучаемой матрицы при неограниченной доли вводимой примеси в образец [4,5]. Первыми исследованиями в данном направлении по ионному синтезу МН в полимерах следует признать работу Куна с коллегами в 1984 г. [6]. В последние годы рост публикаций по ионному синтезу МН в полимерах неуклонно растет.

Относительно недавно был предложен новый подход, заключающийся в ионном синтезе МН в органических матрицах, находящихся на момент имплантации в вязкотекучем релаксационном состоянии в противоположность традиционному облучению стеклообразного полимера [7–10]. Было продемонстрировано влияние релаксационного состояния имплантируемой ионами Co^+ вязкотекучей эпоксидной смолы на процессы зарождения и роста наночастиц кобальта. Установлено, что размер, форма и кристаллическая структура синтезированных МН определяется диффузионной подвижностью атомов и малых кластеров кобальта. Получены различные слоистые структуры из ферромагнитных МН.

В то же время в работе [11] было высказано предположение, что при имплантации полимеров ионами магнитных материалов (железо, кобальт и др.) на процесс синтеза МН, в частности на формирование частиц

различных форм от сферических до игловидных, сказывается диполь-дипольное взаимодействие между МН. Данный эффект проявляется и при облучении вязкотекучих полимеров ионами ферромагнитных металлов [12].

Цель настоящей работы заключается в продолжении исследования влияния релаксационного состояния облучаемого вязкотекучего полимера на ионный синтез МН, однако чтобы исключить влияние упомянутого фактора магнитного дипольного взаимодействия, имплантация в вязкотекучую эпоксидную смолу была проведена ионами диамагнитного серебра. Более того, с точки зрения эффективности реализации нелинейно-оптических свойств МН в диэлектриках, предпочтительными на практике являются именно благородные металлы, что определяет дополнительный интерес к изучению наночастиц серебра в данном исследовании.

Методика эксперимента

Имплантация в стеклообразную и вязкотекучую эпоксидную смолу была проведена ионами Ag^+ с энергией 30 keV , плотностью тока в ионном пучке $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в интервале доз от $2.2 \cdot 10^{16}$ до $7.5 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$ при комнатной температуре мишени, на которой крепились образцы. Для сравнительных экспериментов эпоксидная смола была также имплантирована ионами Ag^+ с энергией 40 keV , плотностью тока в ионном пучке $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ при дозах $3.2 \cdot 10^{16}$ и $1.0 \cdot 10^{17} \text{ ion}/\text{cm}^2$. Средняя расчетная глубина проникновения ионов серебра в эпоксидную смолу составляла 30 nm , тогда как для ионов аргона она составляла $\sim 50 \text{ nm}$.

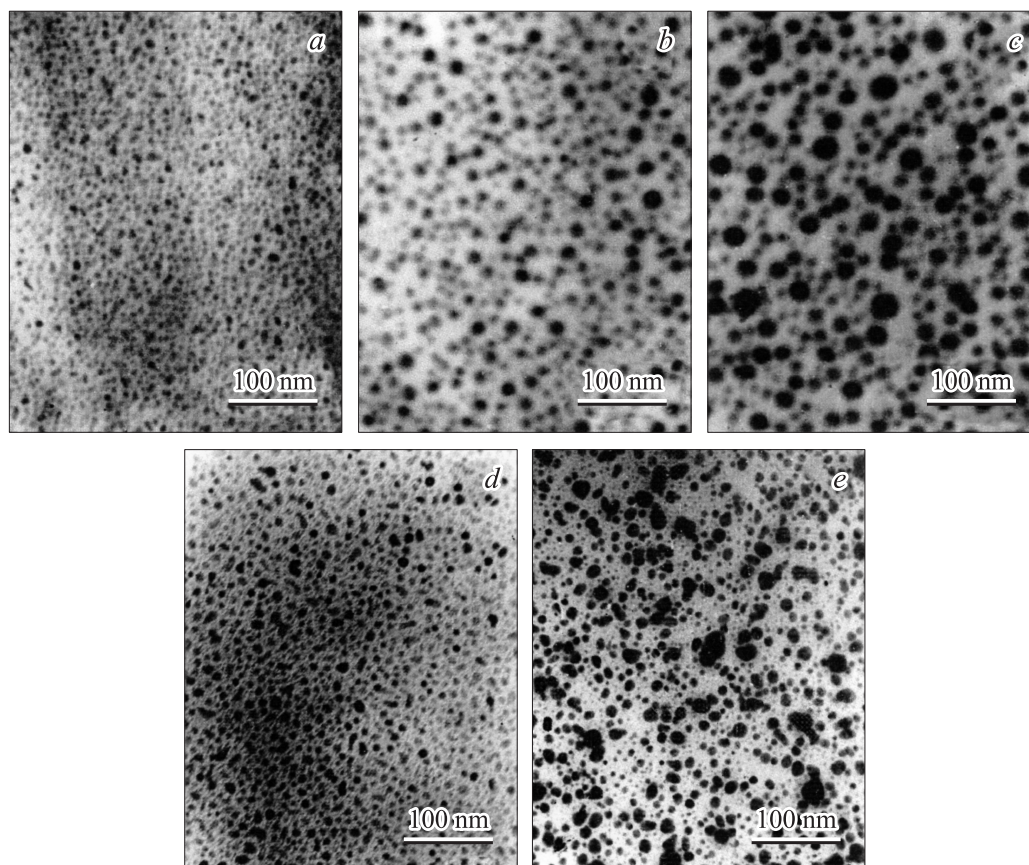


Рис. 1. Электронные микрофотографии эпоксидных слоев с МН, синтезированными имплантацией ионов серебра с энергией 30 keV, плотностью тока в ионном пучке $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в вязкотекучие (a), (b), (c) и в стеклообразные (d), (e) полимерные матрицы при различных дозах: a — $2.2 \cdot 10^{16}$; b — $5.2 \cdot 10^{16}$; c — $7.5 \cdot 10^{16}$; d — $5.2 \cdot 10^{16}$; e — $7.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2 .

В качестве вязкотекучей полимерной матрицы использовалась жидкая эпоксидная смола в смеси с дибутилфталатом и полиэтиленполиамином. Жизнеспособность вязкотекучей полимерной матрицы составляла около двух часов, после чего на ее физико-механические свойства начинает сказываться формирование пространственной сетчатой структуры полимера. На момент облучения вязкость эпоксидного композита составляла $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ и за время облучения увеличилась примерно на $12 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Таким образом, интервал времени, затраченный на процесс ионной имплантации, не превышал времени жизнеспособности композита. Зависимость динамической вязкости эпоксидного композита от времени отверждения измерялась с помощью капиллярного вязкозиметра по стандартной методике [13].

Эпоксидные слои толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$ наносились методом центрифугирования на тонкие стеклянные подложки. Температура эпоксидной подложки с учетом радиационного нагрева составила порядка 60°C , что на несколько десятков градусов меньше верхней границы интервала допустимого неразрушающего нагрева данного полимера. По окончании процесса облучения эпоксидный композит переходит в стеклообразное состояние в соответствии с кинетикой отверждения (полимеризации) данного соединения [10,12].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены электронные микрофотографии имплантированных ионами серебра слоев эпоксидной смолы, находящейся на момент облучения в стеклообразном и вязкотекучем состояниях. Как видно из рисунка, для обоих типов образцов имплантация приводит к формированию наночастиц серебра в полимерной матрице. Отметим, что образование различных на микрофотографии МН в вязкотекучем образце происходит при меньшей дозе порядка $2.2 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$, чем в стеклообразном полимере ($\sim 5.2 \cdot 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$). Данное обстоятельство указывает на более эффективное зарождение МН в вязкотекучем материале. Кроме того, в вязкотекучей среде МН для всех используемых значений ионных доз оказываются сферическими, тогда как в стеклообразной матрице наночастицы имеют иррегулярную каплевидную форму.

Для всех полимерных образцов с ионно-синтезированными МН были проведены наблюдения электронной микродифракции, было обнаружено, что картина дифракционного рассеяния состоит из узких поликристаллических колец, соответствующих гранецентрированной кубической решетке металлического серебра, наложенных на широкие диффузионные кольца малой интенсивности

Гранулометрические характеристики ионно-синтезированных наночастиц серебра в стеклообразной и вязкотекучей эпоксидной смоле

Образец	Состояние полимера	Доза, 10^{16} ion/cm ²	d_{mean} , nm	Δ_{implant} , nm	N_{implant} , 10^{11} cm ⁻²	f_{implant}
1	Вязкотекучее	2.2	5.0	2.0	3.90	0.12
2	Вязкотекучее	5.2	16.3	6.0	2.10	0.35
3	Вязкотекучее	7.5	22	11.1	1.38	0.49
5	Стеклообразующее	5.2	8.3	10.2	1.20	0.25
6	Стеклообразующее	7.5	13.8	14.2	0.90	0.35

от полимерной матрицы. Следует также отметить, что интенсивность поликристаллических колец в стеклообразном полимере оказывается значительно слабее их интенсивности в дифракционной картине, полученной для облучаемого вязкотекучего полимера, что указывает на наличие большего содержания металлической фазы в последнем случае. Образование каких-либо химических соединений с ионами серебра в облучаемых матрицах не наблюдается.

Количественные оценки размерных параметров синтезированных МН, такие как средний размер (d_{mean}), плотность частиц на единицу площади образца (N_{implant}) и среднего кубического отклонения (Δ_{implant}) размеров частиц от d_{mean} , представлены в таблице.

Как видно из таблицы и рис. 1, значения d_{mean} и Δ_{implant} монотонно увеличиваются при одновременном снижении величины N_{implant} с возрастанием дозы внедряемых ионов серебра в эпоксидную смолу, находящуюся в различных релаксационных состояниях. При этом значения d_{mean} и N_{implant} выше, а разброс по размерам Δ_{implant} ниже в вязкотекучей среде по сравнению со стеклообразным полимером для ионно-синтезированных МН при одинаковых дозах. Поэтому можно заключить, что количество имплантированных ионов серебра, объединившихся в МН, более эффективно, и следовательно, соответствующий фактор заполнения (f_{implant}) должен быть выше в вязкотекучей матрице.

Оценка фактора заполнения металлическим серебром эпоксидной матрицы при ионной имплантации может быть получена из оптических спектров поглощения сформированных композиционных материалов (рис. 2).

Как видно из рис. 2, в оптических спектрах всех рассматриваемых образцов эпоксидной смолы, имплантированной ионами серебра, присутствует широкая селективная полоса, обусловленная поверхностным плазмонным резонансом (ППР) поглощением МН [14]. Подобная полоса отсутствует в спектре поглощения эпоксидной смолы, облучаемой ионами аргона (рис. 2, кривая 6). Во всех спектрах наблюдается интенсивное поглощение, доминирующее в ультрафиолетовой области спектра, обусловленное радиационными дефектами и структурными нарушениями полимера [15]. При наименьшей дозе ($2.2 \cdot 10^{16}$ ion/cm²) максимум ППР поглощения вязкотекучего образца расположен вблизи 490 nm (рис. 2, кривая 1). С ростом ионной дозы интенсивности поглощения ППР полосы монотонно увеличивается одно-

временно со смещением ее максимума в длинноволновую область спектра до 570 nm (рис. 2, кривые 1–3). Подобные изменения оптических спектров происходят с ростом дозы и в стеклообразной эпоксидной смоле (рис. 2, кривые 4 и 5). Однако при этом длинноволновое смещение максимума поглощения (до 520 nm) и его интенсивность заметно меньше, чем для вязкотекучего полимера при одинаковых значениях ионных доз (рис. 2, ср. кривые 3 и 5). Более интенсивные полосы ППР поглощения ионно-синтезированных серебряных наночастиц в вязкотекучей эпоксидной смоле также указывают на более эффективное зарождение и рост МН при имплантации по сравнению со стеклообразным полимером.

В соответствии с теорией Максвелла–Гарнета существует зависимость положения максимума полосы поглощения МН от значения фактора заполнения металлом композиционного материала [14,16]. Положение максимума ППР поглощения МН при большей длине волны соответствует более высокому значению f_{implant} металла. Предполагая отсутствие сильного электромаг-

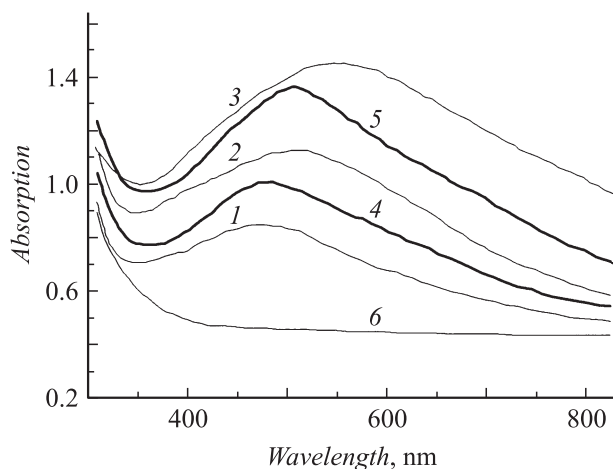


Рис. 2. Спектры оптического поглощения ($\ln(1/A)$, где A — пропускание) эпоксидных слоев с МН, синтезированными имплантацией ионов серебра с энергией 30 keV, плотностью тока в ионном пучке $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в вязкотекучие (1–3) и в стеклообразные (4, 5) полимерные матрицы при различных дозах: 1 — $2.2 \cdot 10^{16}$; 2 — $5.2 \cdot 10^{16}$; 3 — $7.5 \cdot 10^{16}$; 4 — $5.2 \cdot 10^{16}$; 5 — $7.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Спектр поглощения стеклообразной эпоксидной смолы (6) после ее облучения ионами аргона при дозе $3.2 \cdot 10^{16}$ ion/cm².

нитного взаимодействия между МН, размер которых меньше длины волны света, в исследуемых образцах и используя значения диэлектрических констант серебра [17] и полимерной матрицы [18] на длинах волн максимумов ППР поглощения МН, можно определить соответствующие значения f_{implant} по известному выражению [14,19]

$$\varepsilon_1^{\text{Ag}} = \frac{(2 + f_{\text{implant}})}{(1 - f_{\text{implant}})} n_{\text{polymer}}^2, \quad (1)$$

где $\varepsilon_1^{\text{Ag}}$ — действительная часть диэлектрической константы серебряных наночастиц, а n_{polymer} — коэффициент преломления диэлектрической матрицы, содержащей МН.

Полученные значения f_{implant} для исследуемых образцов приведены в таблице. Из таблицы следует, что для равных значений ионных доз f_{implant} заметно выше в вязкотекучих эпоксидных слоях по сравнению со стеклообразным полимером.

Как уже было отмечено, ионная имплантация материалов приводит к появлению в них радиационных структурных повреждений, таких как разрыв ковалентных связей макромолекул, образование свободных радикалов, кросс-связей, оксидизация и карбонизация [20]. Образование таких дефектов в полимерах вызывает увеличение поглощательной способности в оптическом диапазоне спектра, и в большей степени — ультрафиолете.

Как следует из рис. 3, интенсивность ультрафиолетового поглощения, а следовательно и количество радиационных дефектов в стеклообразном полимере, выше, чем в вязкотекучей эпоксидной смоле для равных ионных доз. Меньшее число структурных нарушений в имплантированной вязкотекучей среде проявляется в большей оптической прозрачности данных образцов почти во всем видимом спектральном диапазоне (см. рис. 3). Из рисунка, на котором приведены спектры пропускания стеклообразного и вязкотекучего полимеров, облученных в идентичных условиях ионами аргона, способными вызывать только структурные нарушения облучаемой матрицы, отчетливо видно повышенное пропускание вязкотекучей эпоксидной смолы. Очевидно, высокая подвижность макромолекул в вязкотекучей матрице способствует быстрому восстановлению оборванных связей и молекулярной структуры полимера во время ее облучения. Можно также предположить, что при ионной имплантации в вязкотекучей среде эффективность процесса карбонизации понижена по сравнению с стеклообразным полимером, поскольку именно углеродные образования вызывают заметное поглощение в длинноволновой спектральной области облучаемого полимера [20].

Для понимания особенностей образования МН в настоящем эксперименте следует учитывать специфику процесса полимеризации эпоксидной смолы. При стекловании эпоксидный композит проходит последовательно несколько стадий: от жидкостного состояния начальной

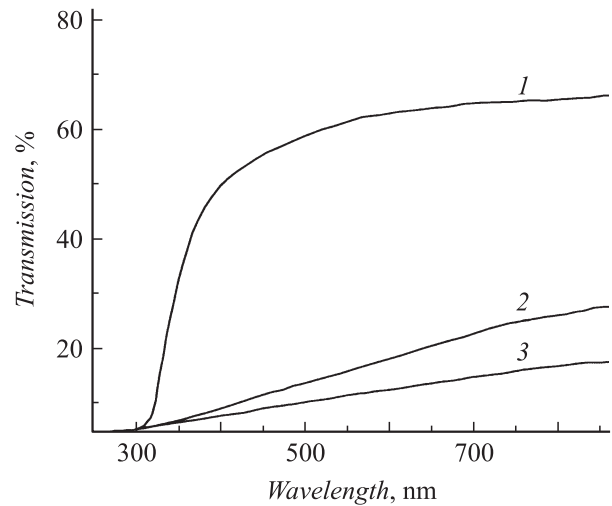


Рис. 3. Спектры пропускания (1) необлученной стеклообразной эпоксидной смолы, и этого же полимера, имплантированного ионами аргона с энергией 40 keV, плотности тока в ионном пучке $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ и дозой 10^{17} ион/ cm^2 . Эпоксидная смола находилась на момент облучения в вязкотекучем (2) и стеклообразном состоянии (3).

смеси до полностью отвержденного полимера. В соответствии с этими стадиями изменяется по времени и вязкость эпоксидной смолы [10,12]. При вязкости полимера $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ эпоксидные группы молекул еще только начинают раскрываться, и эпоксидная система может рассматриваться как низковязкостная однородная молекулярная жидкость. Полимерные блоки и надмолекулярная структура полимера еще не образуются.

Таким образом, ионная имплантация в эпоксидный полимер при ее вязкости $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (однородная жидкая среда) приводит к формированию перенасыщенного раствора атомов серебра в облучаемом органическом слое. Тогда в отсутствие внутренних дефектов матрицы, присущих твердотельным материалам, в жидкой среде возможен гомогенный механизм зарождения серебряных наночастиц подобно конденсации металлических капель в среде инертного газа [21]. Дальнейший рост МН будет поддерживаться диффузией примесных атомов к их зародышам. Такие условия обеспечивают образование частиц сферической формы, а также достаточно высокую однородность распределения МН по размерам (см. рис. 1) [22].

Напротив, в твердотельных облучаемых материалах присутствие собственных и радиационных дефектов стимулирует зарождение на них МН, обусловленное гетерогенным механизмом [21]. При таком механизме формирование МК и распределение их по размерам зависит от системы дефектов и одновременно обусловлено низкой подвижностью атомов серебра в стеклообразном полимере [22]. Как результат, МН приобретают несимметричную каплевидную форму, и разбросы по размерам МН достаточно велики (см. таблицу).

Каплевидные ионно-синтезированные наночастицы наблюдались и ранее, например в стеклообразном ПММА,

имплантированным ионами железа [23]. Однако следует заметить, что в ряде случаев в полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, ионно-синтезированные серебряные наночастицы имеют сферическую форму [4,5]. Возможно, данные полимеры, характеризующиеся меньшей температурой размягчения и стеклования, чем эпоксидная смола, разогреваются под ионным пучком и переходят в жидкоподобное состояние, при котором примесные атомы обладают высокой подвижностью, что и ведет к формированию сферических МН.

При ионной имплантации в вязкотекучую среду относительно невысокими дозами ($\leq 10^{16}$ ion/cm²), высокая подвижность атомов серебра может приводить к размытию профиля распределения примесных атомов. Коэффициент диффузии атомов серебра в эпоксидной смоле можно оценить, используя формулу Стокса–Эйнштейна [24]

$$D = kT/3\pi\phi\mu, \quad (2)$$

где μ — динамическая вязкость полимера (30 Па·с), T — абсолютная температура полимера, ϕ — диаметр атома серебра и k — константа Больцмана. Согласно этим оценкам, коэффициент объемной диффузии атомов серебра в эпоксидной смоле составляет $\sim D_{Ag} = 5 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Данное значение оказывается примерно на пять–шесть порядков больше по сравнению с D_{Ag} в стеклообразных полимерах [25]. Очевидно, что на ранней стадии имплантации слишком высокое значение D_{Ag} может существенно понижать локальную концентрацию атомов серебра в приповерхностном слое полимера, и тем самым снижать эффективность зарождения МН. Однако при несколько меньших значениях D_{Ag} подвижность атомов серебра приводит к повышению вероятности образования зародышей, которые являются стоками для внедряемых последующих атомов примеси. И, как видно из полученных результатов (рис. 1), зарождение МН в вязкотекучей эпоксидной смоле вязкостью 30 Па·с происходит при меньшей ионной дозе, чем в стеклообразном полимере. Таким образом, при данном выбранном значении вязкости эпоксидной смолы подвижность атомов серебра не приводит к понижению их локальной концентрации в имплантированном слое, а напротив, ведет к эффективному зарождению МН. Очевидно также, что и скорость роста МК выше в вязкотекучем полимере, что и наблюдается в формировании более крупных частиц (см. таблицу).

Повышенная подвижность атомов серебра в вязкотекучей среде ведет к высокой эффективности их накопления на сформировавшихся зародышах МН вследствие увеличения размера сферы самособирания (R_{gett}), которая пропорциональна D_{Ag} [26]

$$R_{gett} \propto \sqrt{D_{Ag} t_{growth}}, \quad (3)$$

где t_{growth} — время роста МК. Если предположить, что t_{growth} равна во всех облучаемых образцах, то тогда величина R_{gett} будет на три порядка больше в вязкотекучей

эпоксидной смоле по сравнению со стеклообразным полимером. По данным работ [26], чем большее значение R_{gett} , тем МН крупнее, что и наблюдается в настоящем эксперименте (см. рис. 1 и таблицу).

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что метод ионной имплантации полимерной матрицы, находящейся в момент облучения в вязкотекучем состоянии, позволяет синтезировать наночастицы благородных металлов. При использовании вязкотекучего состояния подложки удастся увеличить коэффициент диффузии имплантируемой примеси без специального повышения температуры полимера, что стимулирует зарождение и рост наночастиц при малых дозах имплантации и позволяет достигнуть более высоких значений фактора заполнения металлом полимера.

Применение вязкотекучей среды позволяет сократить формирование необратимых структурных радиационных дефектов облучаемого органического материала по сравнению с имплантированным стеклообразным полимером, что повышает однородность распределения по размерам ионно-синтезированных МН.

Данная работа была поддержана ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и РФФИ (№ 04-02-97505-р_офи).

Список литературы

- [1] Hailmann A. Polymer films with embedded metal nanoparticles. Berlin: Springer, 2002. 216 p.
- [2] Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Абдуллин С.Н., Хайбуллин И.Б. Патент РФ № 2125286. 1997.
- [3] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах, М.: Химия, 2000. 410 с.
- [4] Stepanov A.L. Metal–Polymer nanocomposites / Ed. by L. Nikolais and G. Carotenuto. NY: John Wiley & Sons Publ., 2004.
- [5] Степанов А.Л. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 1–12.
- [6] Koon N.C., Weber D., Pehrsson P., Schindrel A.I. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1984. Vol. 27. P. 265–269.
- [7] Stepanov A.L., Khaibullin R.I., Abdullin S.N., Osin Yu.N., Valeev V.F., Khaibullin I.B. // Proc. Inst. Phys. Conf. Ser. 1995. Vol. 147. P. 357–360.
- [8] Хайбуллин Р.И., Абдуллин С.Н., Степанов А.Л., Осин Ю.Н., Хайбуллин И.Б. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 3. С. 48–53.
- [9] Абдуллин С.Н., Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Валева В.Ф., Осин Ю.Н., Хайбуллин И.Б. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 8. С. 2574–2581.
- [10] Abdullin S.N., Stepanov A.L., Osin Yu.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Khaibullin I.B. // Surf. Coat. Technol. 1998. Vol. 106. P. 214–219.
- [11] Петухов В.Ю., Ибрагимова М.И., Хабибуллина Н.Р., Шульгин С.В., Осин Ю.Н., Жеглов Е.П., Вахонина Т.А., Хайбуллин И.Б. // Высокомолекулярные соединения. 2001. Т. 43. № 11. С. 1973–1983.

- [12] *Khaibullin R.I., Rameev B.Z., Stepanov A.L., Okay C., Zhikharev V.A., Khaibullin I.B., Tagirov L.R., Aktas B.* // Nanostructured magnetic materials and their applications. NATO Science Series: II Mathematics, Physics, Chemistry. Vol. 143 / Ed. by B. Aktas, L. Tagirov and F. Mikailov. London: Kluwer Academic Publ., 2004. P. 33–54.
- [13] *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Наука, 1979. 304 с.
- [14] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [15] *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. Cambridge: Univ. Press., 1994. 280 p.
- [16] *Maxwell Garnet J.C.* // Philos. Trans. R. Soc. Lond. 1904. Vol. 203. P. 385–420.
- [17] *Quinten M.* // Z. Phys. B 1996. Bd 1001. S. 211–217.
- [18] *Степанов А.Л.* Опт. и спектр. 2001. Т.91. № 5. С. 868–873.
- [19] *Arnold G.W.* // J. Appl. Phys. 1975. Vol. 46. P. 4466–4473.
- [20] *Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н.* Ионная имплантация полимеров. Минск: Белорус. гос. унт., 1988. 112 с.
- [21] *Zettlemoyer A.C.* Nucleation. N.Y.: Marcel Dekker, 1969. 289 p.
- [22] *Морохов И.Д., Трусов Л.И.* Ультрадисперсные металлические среды. М.: Металлургия, 1977. 264 с.
- [23] *Петухов В.Ю., Жихарев В.А., Маковский В.Ф., Осин Ю.Н., Митряйкина М.А., Хайбуллин И.Б., Абдуллин С.Н.* // Поверхность. 1995. Т. 4. № 27. С. 27–33.
- [24] *Reif F.* Fundamentals of statistical and thermal physics. N.Y.: McGraw-Hill, 1965.
- [25] *Zener C.* // J. Appl. Phys. 1949. Vol. 20. P. 950–953.
- [26] *Maurer R.D.* // J. Appl. Phys. 1958. Vol. 29. P. 1–8.