

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 539.211:541.64:548.737

ГЕНЕЗИС НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПРЕПОЛИМЕРА И ПОЛИИМИДА

© 2013 г. С. И. Голоудина¹, В. В. Лучинин¹, В. В. Розанов^{2, 3}, В. М. Пасюта¹, И. В. Гофман⁴,
В. П. Склизкова⁴, В. В. Кудрявцев⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
E-mail: goloudina@mail.ru

² Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский академический университет – научно-образовательный центр нанотехнологий РАН

⁴ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 29.08.2011 г.

Методом атомно-силовой микроскопии исследована структура поверхности пленок Ленгмюра–Блоджетт гребнеобразного преполимера полиимида – алкиламмонийной соли жесткоцепной полиамидокислоты с мультицепями третичного амина и пленок соответствующего полиимида. Анализ изображений поверхности пленок, состоящих из трех слоев, выявил наличие в них доменной структуры. Показано, что формирование пленки Ленгмюра–Блоджетт преполимера происходит в результате наслаивания на подложку двумерных доменов, образованных молекулами соли полиамидокислоты на поверхности воды. Образование доменов в монослое обусловлено химическим строением преполимера, а именно, с жесткостью основной цепи и наличием в полимерной цепи плотно расположенных боковых алифатических групп, суммарная площадь сечения которых близка к площади проекции на плоскость повторяющегося звена основной цепи. Пленки полиимида наследуют доменную структуру пленок преполимера, при этом неоднородность пленки по толщине существенно уменьшается, а размер доменов и характер их распределения в пленке сохраняются.

DOI: 10.7868/S0023476113020100

ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений развития нанотехнологий является создание функциональных полимерных наносистем, свойства которых во многом определяются структурной организацией входящих в них элементов. Этим объясняется интерес к изучению надмолекулярной структуры полимеров в растворах и пленках на поверхности твердых тел [1, 2]. Исследование надмолекулярной структуры полимеров включает в себя определение взаимного расположения макромолекул, размера, формы и расположения агрегатов, образованных этими макромолекулами [3, 4]. Полиимиды (ПИ), обладающие высокой термостабильностью, механической, химической и радиационной стойкостью [5, 6], являются одним из наиболее перспективных классов полимеров для использования в нанoeлектронике. Для формирования наноразмерных пленок ПИ с помощью метода Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) в качестве преполимеров используют амфифильные гребнеобразные полимеры – алкиламмонийные соли или эфиры полиамидокислот (ПАК), образующие мономолекулярные слои на поверхности субфазы [7, 8]. Для получения монослоя раствор преполимера в смешанном растворителе (как правило, ДМАА/бен-

зол) наносят на поверхность воды. После испарения растворителя монослой сжимают до определенной величины поверхностного давления и методом ЛБ переносят на твердую подложку. Затем проводят химическую или термическую имидизацию пленки ЛБ, в результате которой образуется ПИ. Толщина одного слоя в пленке ПИ в зависимости от химического строения полимерной цепи составляет 0,4–0,6 нм [9], а общая толщина пропорциональна количеству слоев в пленке ЛБ преполимера.

Проводимые до настоящего времени исследования в основном касались пленок ЛБ преполимеров, содержащих в повторяющемся звене две алифатические цепи, и пленок ПИ, полученных на их основе. Исследования одного монослоя соли ПАК и ПИ методами сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [10–16] показали, что полимерные цепи в монослое ориентированы в направлении движения подложки, а расстояние между ними составляет 0,60–0,85 нм. На отдельных участках монослоя (10 × 10 и 30 × 30 нм) [12] наблюдался двумерный порядок в расположении фрагментов полимерных цепей. Пленки преполимеров и соответствующих ПИ исследовали методами малоуглового рентгеновского рассеяния и электрон-

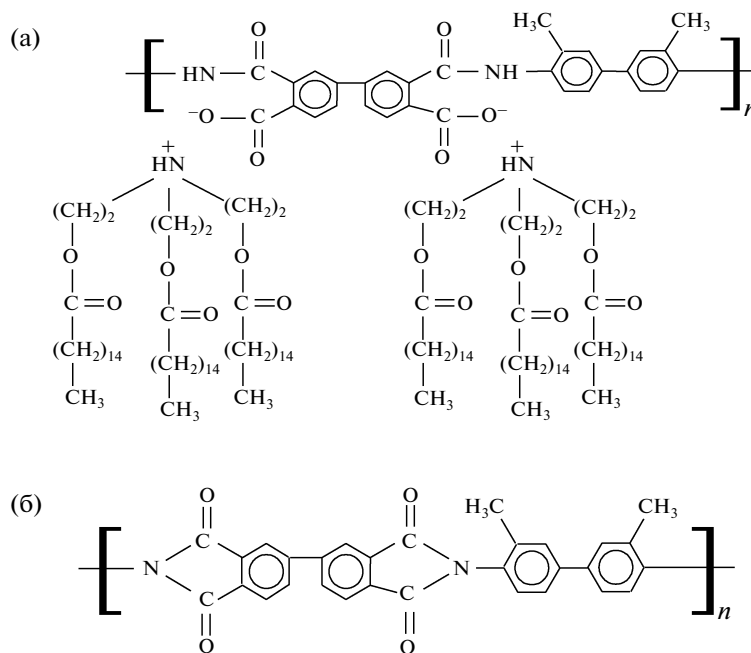


Рис. 1. Структурная формула соли полиамидокислоты ДФ-оТД (6C₁₈) (а) и полиимида (б).

ной дифракции [17–20]. В пленках ЛБ преполимера — цетилового эфира ПАК на основе диангирида 3,3',4,4'-пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира [17, 19, 20] — присутствовали области (домены) с устойчивой межмолекулярной упорядоченностью. После имидизации размер кристаллических доменов увеличивался и достигал 15–20 нм вдоль полимерной цепи и 10 нм в поперечном направлении. Упаковка полимерных цепей в пленке ПИ соответствовала ромбической сингонии. По сравнению с пленками микронной толщины ЛБ ПИ имели более совершенную структуру. При исследовании методом АСМ поверхности монослоев солей ПАК и ПИ разного химического строения [21–23] обнаружено, что на поверхностную структуру монослоя влияет как строение основной цепи, так и количество боковых алифатических цепей (две, четыре, шесть), содержащихся в одном повторяющемся звене макромолекулы соли ПАК. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния, наиболее совершенной структурой обладают пленки ЛБ соли ПАК с шестью алифатическими цепями в повторяющемся звене [24, 25].

В [26–31] преполимером для получения пленок ПИ служила алкиламмонийная соль жесткоцепной ПАК ДФ-оТД (6C₁₈), содержащая в повторяющемся звене шесть алифатических цепей C₁₈. Монослой соли ПАК осаждался на подложку как при погружении ее в воду, так и при ее поднятии (Y-тип переноса). Образование в пленке структуры Y-типа подтверждалось данными малоуглового рентгеновского рассеяния, согласно которым межплоскостное расстояние соответствовало тол-

щине бислоя, в котором алифатические цепи ориентированы навстречу друг другу и расположены по нормали к подложке. При этом упаковка алифатических цепей в слое, по данным электронной дифракции, соответствовала гексагональной. На полученных АСМ-изображениях поверхности пленки ЛБ соли ПАК (3 и 29 слоев) видно, что она состоит из доменов, латеральный размер которых составлял 50–200 нм. Пленки ПИ, полученные в результате химической и термической имидизации, также имели доменное строение.

В настоящей работе проведен анализ АСМ-изображений поверхности пленок ЛБ соли ПАК ДФ-оТД (6C₁₈), состоящих из трех слоев, и соответствующих пленок ПИ и обсуждается механизм формирования их надмолекулярной структуры. Для сравнения приведены полученные в [28] данные о структуре поверхности пленок ПИ из семи слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использована алкиламмонийная соль ПАК на основе диангирида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбонной кислоты и о-толидина с мультицепями третичного амина (o,o',o'' - тригексадеканолтриэтанолamina) — ДФ-оТД (6C₁₈) (рис. 1а). Условия получения преполимера, изотерма сжатия ленгмюровского монослоя и условия переноса монослоев на кремниевую подложку приведены в [31]. Пленки ЛБ соли ПАК получали при поверхностном давлении в монослое 25, 30 и 35 мН/м, исследуемые образцы содержали три слоя. Пленки ПИ (рис. 1б)

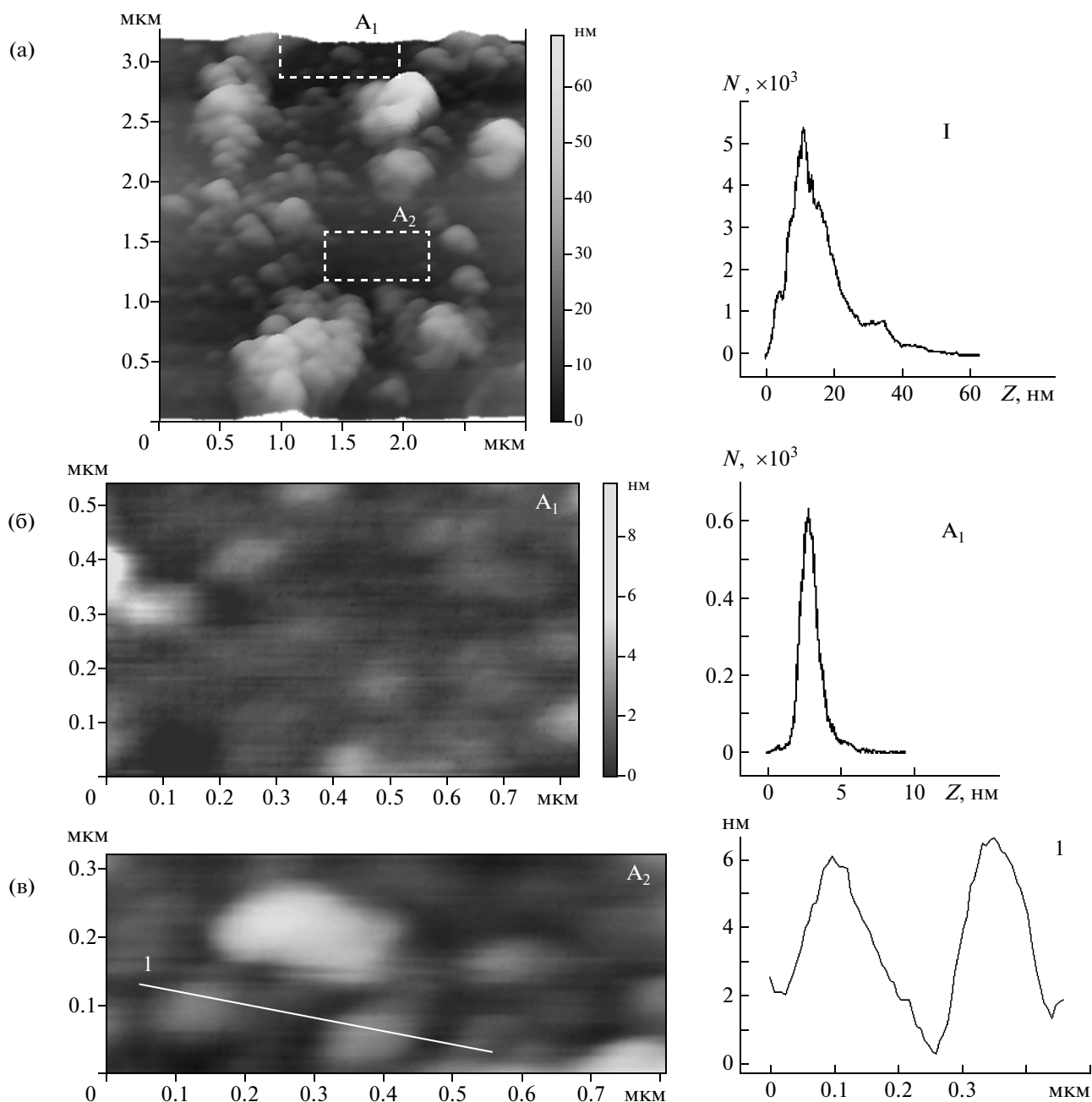


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности пленки ЛБ соли ПАК: а – морфология поверхности и гистограмма распределения точек по высоте на площади 3.0×3.0 мкм, б – домены на участке A_1 и гистограмма распределения точек по высоте, в – домены на участке A_2 и профиль сечения доменов (1).

получали термической имидизацией пленок ЛБ соли ПАК, осажденных при поверхностном давлении в монослое 25 мН/м. Образцы пленок соли ПАК на кремниевой подложке нагревали в вакуумной камере при постоянном давлении 10^{-2} мм рт. ст., скорость нагрева составляла 1.5 град/мин. По достижении 400°C образец выдерживался при этой температуре в течение 20 мин, затем охлаждался естественным образом до комнатной температуры. Исследования поверхности пленок

проводили на атомно-силовом микроскопе Смена (НТ-МДТ, Россия) в режиме прерывистого контакта с использованием кремниевых кантилверов NSC11 с радиусом кривизны 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в [26], межплоскостное расстояние в пленке ЛБ соли ПАК ДФ-оТД (6C_{18}) составляет 5.49 нм, что соответствует толщине одного слоя 2.74 нм и свидетельствует о вертикальной

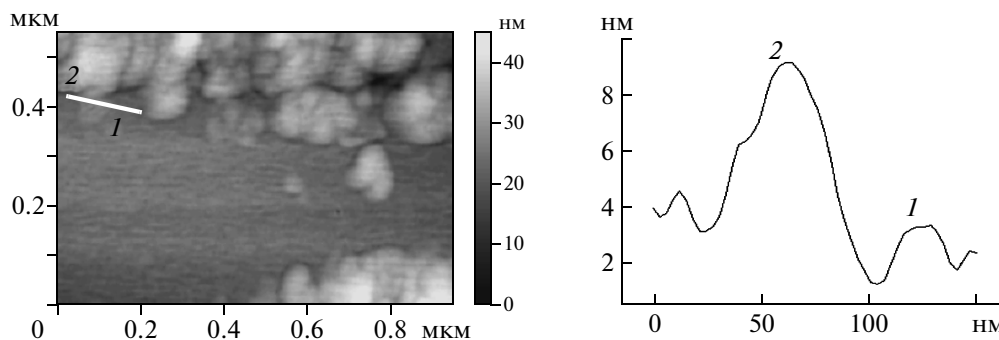


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности подложки с отдельными доменами и профиль сечения доменов, состоящих из одного (1) и трех (2) монослоев соли ПАК.

ориентации боковых алифатических цепей относительно подложки. На рис. 2, 3 приведены АСМ-изображения пленки соли ПАК, из которых видно, что пленка состоит из доменов. Гистограмма распределения высоты точек поверхности на площади 3×3 мкм (рис. 2а) показывает, что максимум приходится на значение 10 нм, что соответствует толщине трех монослоев соли ПАК. Увеличенные изображения наиболее ровных участков пленки A_1 и A_2 (рис. 2б, 2в) дают представление о размере, форме и распределении отдельных доменов в плоскости подложки. Согласно гистограмме на рис. 2б, наибольшее количество точек на участке A_1 имеет высоту 3 нм, т.е. высота наблюдаемых доменов равна толщине монослоя соли ПАК, в котором алифатические цепи ориентированы по нормали к основной цепи. Такие домены являются двумерными. На участке A_2 (рис. 2в) высота доменов соответствует толщине двух монослоев (6 нм), а на рис. 3 приведены сечения отдельных доменов, высота которых (3 и 9 нм) равна толщине одного и трех монослоев соли ПАК.

Анализ АСМ-изображений показал, что в пленке ЛБ соли ПАК присутствуют и как двумерные домены, высота которых соответствует толщине монослоя соли ПАК, так и “стопки” доменов (или объемные домены), высота которых зависит от количества двумерных доменов в “стопке”. Из полученных результатов следует, что при осаждении монослоев на подложку происходит последовательное наслаивание двумерных доменов, образованных полимерными цепями соли ПАК на поверхности воды. Отсутствие прочных связей между доменами в монослое позволяет им “подстраиваться” к уже находящимся на подложке доменам, образуя “стопки” доменов. Подтверждением того, что монослой соли ПАК состоит из доменов, является тот факт, что с увеличением поверхностного давления в монослое латеральный размер доменов уменьшается, а плотность их расположения в пленке увеличивается (рис. 4). В [31] отмечалось, что увеличение взаимодействия между боковыми алифатическими

цепями с ростом поверхностного давления приводит к уплотнению основных полимерных цепей в пределах доменов и соответственно уменьшению их размера.

При переносе монослоев соли ПАК на твердую подложку коэффициент переноса был равен единице [31], что свидетельствовало о целостном переносе монослоя с поверхности воды на подложку. В то же время, как видно из АСМ-изображений, пленка ЛБ соли ПАК неоднородна по толщине. Наблюдаемая неоднородность может быть следствием перераспределения и агрегации доменов при переносе монослоя с поверхности воды на подложку (в мениске) и при осаждении монослоя на подложку. В связи с этим в пленке помимо стопок “доменов” могут образовываться агрегаты, имеющие разную форму и размер и состоящие из произвольно расположенных доменов монослоя. Причиной образования агрегатов могут быть также дефекты в укладке полимерных цепей соли ПАК, препятствующие образованию слоистой структуры.

В результате неравномерного распределения доменов по подложке поверхность пленки приобретает “бугристый” характер [30]. Как показали наблюдения, высота “бугров” на поверхности пленки зависит от условий получения пленки ЛБ — подготовки поверхности подложки и скорости ее движения. Если после осаждения монослоя подложка выходила из воды влажной (под монослоем оставалась прослойка воды), то поверхность образовавшейся пленки имела более выраженный рельеф, чем поверхность пленки, при нанесении которой подложка выходила из воды сухой. Этот факт говорит о том, что агрегация доменов может происходить, в частности, в результате испарения молекул воды, остающихся под монослоем после его переноса на подложку.

Как видно из АСМ-изображений пленок ПИ (рис. 5), домены в пленке сохраняются и после проведения имидизации. Причем сохраняется не только их размер, но и характерное для соли ПАК неравномерное распределение доменов в пленке.

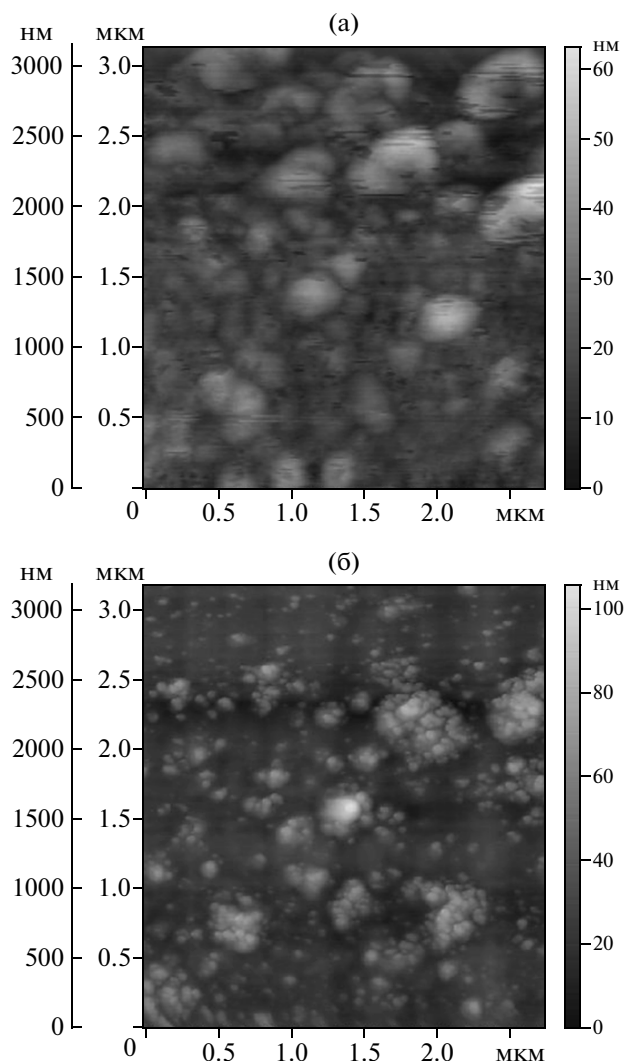


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности ЛБ-пленок соли полиаминокислот, полученных при разном давлении в монослое: а – 30, б – 35 мН/м.

В отличие от доменов соли ПАК домены ПИ имеют слегка удлиненную, угловатую форму и ориентированы в одном направлении. В [26], исходя из результатов измерения толщины ПИ-пленки, со-

державшей 29 слоев, была определена толщина одного слоя, которая составила 0.55 нм. Согласно гистограмме (рис. 5а), наибольшее количество точек поверхности пленки имеет высоту 2 нм, что близко к толщине трех слоев ПИ. На рис. 5б приведено сечение домена, высота которого равна 2 нм. На АСМ-изображении пленки ПИ, состоящей из семи слоев (рис. 6), видно, что домены могут образовывать ряды, соприкасаясь своей длинной стороной. Рельеф пленки ПИ характеризуется разбросом по высоте ± 2 нм. На участках, где домены распределены равномерно, разброс составляет ± 0.5 нм, т.е. ± 1 слой ПИ.

Сохранение доменной структуры и размера доменов после проведения имидизации свидетельствует об образовании прочных связей между доменами в пленках ЛБ соли ПАК и между полимерными цепями в пределах доменов. Формирование столь прочных связей, вероятно, является следствием образования на поверхности воды доменов с плотной упаковкой полимерных цепей и формирования “стопок” доменов в пленках ЛБ. В отличие от пленок ЛБ соли ПАК ДФ-оТД ($2C_{16}$) с двумя моноцепями третичного амина в повторяющемся звене [18], для которых характерно взаимопроникновение алифатических цепей в бислое, в пленках ЛБ соли ПАК ДФ-оТД ($6C_{18}$) формируется структура Y-типа, в которой алифатические цепи расположены “встык” по нормали к подложке [26]. Образование такой структуры обусловлено наслаиванием доменов монослоя, в которых основные и боковые алифатические цепи образуют плотную упаковку.

Можно полагать, что зарождение доменов, образующих монослой соли ПАК ДФ-оТД ($6C_{18}$) на поверхности воды, происходит в растворе соли ПАК и связано с особенностями структурной организации макромолекул в растворе. Ранее при исследовании разбавленных растворов соли ПАК ДФ-оТД, содержащих две цепи C_{16} в повторяющемся звене, было обнаружено присутствие ассоциативных анизотропных образований флуктуационной природы, размеры которых значительно

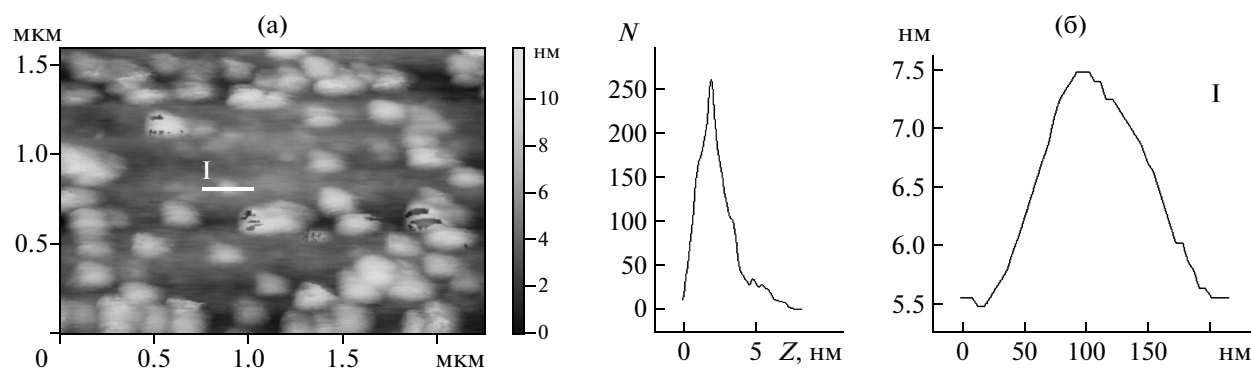


Рис. 5. АСМ-изображение пленки полиимида (3 слоя): а – морфология поверхности пленки и гистограмма распределения точек по высоте, б – сечение домена.

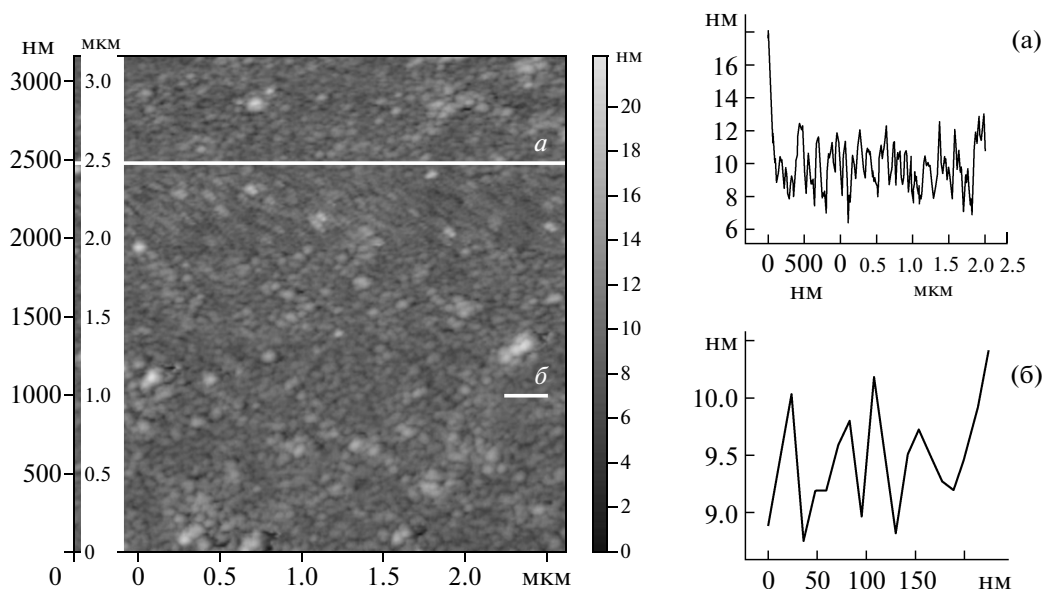


Рис. 6. АСМ-изображение поверхности пленки полиимида (7 слоев) и профили сечений наиболее ровных участков пленки (а и б).

превосходили молекулярные [32, 33]. В [34, 35] показано, что структура раствора соли ПАК влияет на структуру и морфологию пленок ЛБ. Существенным отличием соли ПАК ДФ-оТД, содержащей шесть цепей C_{18} в повторяющемся звене, является высокая плотность расположения боковых алифатических цепей, суммарная площадь сечения которых близка к площади проекции на плоскость повторяющегося звена основной цепи [26]. В связи с этим степень упорядочения макромолекул в растворах соли ПАК ДФ-оТД ($6C_{18}$) будет существенно выше, чем в растворах соли ДФ-оТД ($2C_{16}$), поскольку взаимодействие между полимерными цепями значительно усиливается за счет увеличения внутри- и межмолекулярного взаимодействия боковых алифатических цепей макромолекул. Во время образования монослоя на поверхности воды идут сложные процессы изменения структурной организации макромолекул, обусловленные уходом молекул растворителя из межмолекулярного пространства, увеличением взаимодействия между фрагментами полимерных цепей и формированием ориентационного порядка в расположении основных и боковых цепей на поверхности воды. В итоге области с ориентационным порядком, присутствующие в растворе, трансформируются в домены монослоя, а составляющие их молекулы переходят из $3d$ в $2d$ -состояние. Плотные расположенные вдоль основной цепи алифатические цепи придают ей дополнительную жесткость, что способствует формированию ориентационного порядка в монослое и образованию плотной упаковки полимерных цепей макромолекул.

После переноса монослоя соли ПАК на твердую подложку в пленке ЛБ формируются объем-

ные домены, которые сохраняют свой размер после проведения имидизации. Можно предположить, что ориентированные в одном направлении полимерные цепи соли ПАК в соседних доменах способствуют взаимодействию между доменами и сохранению их взаимного расположения после проведения имидизации. В результате домены и полимерные цепи ПИ ориентируются в одном направлении.

Наблюдаемые на АСМ-изображениях домены имеют характерную форму и размер. Как правило, их латеральный размер составляет 50×50 , 50×100 и 100×200 нм. Согласно изотерме сжатия соли ПАК, площадь, приходящаяся на одно повторяющееся звено в монослое, составляет 1.57 ± 0.05 нм². Совпадение этого значения с площадью проекции повторяющегося звена молекулы соли ПАК свидетельствует об образовании в монослое плотной упаковки полимерных цепей [26, 31]. Если площадь домена составляет 50×50 нм², то количество повторяющихся звеньев в домене будет равно примерно полутора тысячам. Согласно конформационным расчетам и исследованиям структуры полиамидокислот [6], длина повторяющегося звена молекулы ПАК ДФ-оТД составляет 2.21 нм, а расстояние между полимерными цепями примерно 0.7 нм. Таким образом, сторона домена длиной 50 нм содержит 22 повторяющихся звена, и это расстояние соответствует суммарному сечению 70 фрагментов полимерных цепей ПАК.

Пока остается не ясным, каким образом размер ассоциативных образований в растворе соли ПАК связан с размерами доменов в монослое. В то же время можно утверждать, что двумерный домен является элементарной составляющей надмолеку-

лярной структуры пленок ЛБ соли ПАК. Наследование пленками ПИ доменной структуры пленок ЛБ соли ПАК указывает на то, что химические и структурные изменения, сопровождающие превращение соли ПАК в ПИ, происходят в пределах отдельных доменов, что является характерным для наноструктурированных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование поверхности трехслойной пленки ЛБ соли ПАК ДФ-оТД ($6C_{18}$) методом АСМ показало, что формирование надмолекулярной структуры пленки ЛБ происходит путем наслаивания на подложку двумерных доменов, образованных полимерными цепями соли ПАК на поверхности воды. Возникновение доменов в монослое обусловлено химическим строением соли ПАК, а именно, жесткостью основной цепи и наличием плотно расположенных боковых алифатических цепей. Наследование пленками ПИ доменной структуры пленок ЛБ соли ПАК указывает на формирование прочных связей между доменами в пленке соли ПАК и между полимерными цепями в пределах доменов. На повышенную прочность образующихся пленок ЛБ соли ПАК ДФ-оТД ($6C_{18}$) и соответствующего ПИ указывает возможность нанесения пленки ЛБ на сетку-матрицу с размером ячеек 40×40 мкм и сохранение ее целостности после термической имидизации. Толщина ПИ-пленки, закрывающей ячейки сетки-матрицы, составляла 70–140 нм, а соотношение между минимальной толщиной пленки и линейным размером ячейки 1 : 1000 [36].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин А.В., Семенов А.Н. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. Т. 49. № 12. С. 2139.
2. Потемкин И.И., Палюлин В.В. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2009. Т. 51. № 2. С. 163.
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров, 2 изд., М.: Химия, 1967. 231 с.
4. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
5. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В. и др. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
6. Polyamic acids and polyimides / Eds. Bessonov M.I., Zubkov V.A. London; Tokyo; Boca Raton: CRS Press, 1993. 373 p.
7. Suzuki M., Kakimoto M., Konishi T. et al. // Chem. Lett. 1986. P. 395.
8. Kakimoto M., Suzuki M., Konishi T. et al. // Chem. Lett. 1986. P. 823.
9. Nisikata Y., Konishi T., Morikava A. et al. // Polym. J. 1988. V. 20. № 3. P. 269.
10. Sotobayashi H., Schiling T., Tesche B. // Langmuir. 1990. V. 6. P. 1246.
11. Fujiwara I., Ishimoto C., Seto J. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1991. V. 9. № 2. P. 1148.
12. Schedel-Niedring Th., Keil M., Sotobayashi H. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. S23.
13. Fang J., Lu Z.H., Ming G.W. et al. // Phys. Rev. A. 1992. V. 46. № 8. P. 4963.
14. Yang X.M., Gu N., Lu Z.H. et al. // Phys. Lett. A. 1993. V. 183. P. 111.
15. Kim Y.K., Sohn B.C., Kim J.H. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 247. P. 243.
16. Kim Y.K., Sohn B.C., Park J.S. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. V. 280. P. 223.
17. Баклагина Ю.Г., Склизкова В.П., Кудрявцев В.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1995. Т. 37. № 8. С. 1361.
18. Кудрявцев В.В., Склизкова В.П., Баклагина Ю.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1211.
19. Yanusova L.G., Stiopina N.D., Klechkovskaya V.V. et al. // Phisica B. 1994. V. 198. P. 142.
20. Степина Н.Д., Клечковская В.В., Янусова Л.Г. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 665.
21. Yokoyama S., Kakimoto M., Imai Y. // Synth. Met. 1996. V. 81. P. 265.
22. Yokoyama S., Kakimoto M., Imai Y. et al. // Thin Solid Films. 1996. V. 273. P. 254.
23. Hamaya J., Wakayama N., Jikei M. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 2784.
24. Hirano K., Nishi Y., Fukuda H. et al. // Thin Solid Films. 1994. V. 244. P. 696.
25. Hirano K., Sato M., Fukuda H. et al. // Langmuir. 1992. V. 8. P. 3040.
26. Голоудина С.И., Склизкова В.П., Пасюта В.М. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2003. № 10. С. 93.
27. Голоудина С.И., Лучинин В.В., Пасюта В.М. и др. // Структура и динамика молекулярных систем. 2004 г. Вып. XI. Ч. 1. С. 426.
28. Голоудина С.И., Лучинин В.В., Пасюта В.М. и др. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. Вып. 9. С. 1499.
29. Голоудина С.И., Лучинин В.В., Розанов В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 23. С. 54.
30. Розанов В.В., Голоудина С.И., Евстапов А.А. и др. // Науч. приборостроение. 2009. Т. 19. № 1. С. 3.
31. Голоудина С.И., Лучинин В.В., Пасюта В.М. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 501.
32. Калинина Н.К., Склизкова В.П., Силинская И.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 1.
33. Силинская И.Г., Склизкова В.П., Калинина Н.К. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2003. Т. 45. № 10. С. 1725.
34. Степина Н.Д., Гайнутдинов Р.В., Клечковская В.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2003. № 8. С. 79.
35. Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л., Степина Н.Д. и др. // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2003. № 12. С. 53.
36. Лучинин В.В., Голоудина С.И., Пасюта В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 8. С. 57.