



HAL
open science

Determination of the physico-mechanical properties of the protective oxide scale by nano-indentation

Nadezhda V. Suhodoeva, Elena Fedorova, Viviane Turq, Daniel Monceau, Djar Oquab

► **To cite this version:**

Nadezhda V. Suhodoeva, Elena Fedorova, Viviane Turq, Daniel Monceau, Djar Oquab. Determination of the physico-mechanical properties of the protective oxide scale by nano-indentation. *Siberian journal of science and technology*, 2014, 53 (1), pp.1-6. <hal-03148793>

HAL Id: hal-03148793

<https://hal.science/hal-03148793v1>

Submitted on 22 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/27439>

To cite this version:

Suhodoeva, Nadezhda V. and Fedorova, Elena^{ORCID} and Turq, Viviane^{ORCID} and Monceau, Daniel^{ORCID} and Oquab, Djar^{ORCID} *Determination of the physico-mechanical properties of the protective oxide scale by nano-indentation.* (2014) *Siberian journal of science and technology*, 53 (1). 1-6. ISSN 2587-6066

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАЩИТНОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ*

Н. В. Суходоева¹, Е. Н. Федорова^{1,2}, В. Турк³, Д. Монсо², Д. Окаб²

¹ Политехнический институт Сибирского федерального университета
Российская Федерация, 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26

² Университет г. Тулузы, Институт Карно СИРИМАТ,
Национальная высшая школа химии и химической технологии г. Тулузы, ВР-44362,
Франция, 31030, Тулуза, аллея Эмиля Монсо, cedex-4

³ Университет г. Тулузы, Институт Карно СИРИМАТ, Университет Поль Сабатье,
Франция, 31062, Тулуза, ул. Рут де Нарбонн, 118, cedex 9

Метод наноиндентирования применен для определения твердости и модуля упругости оксидного слоя, формирующегося на поверхности монокристаллического суперсплава на основе никеля при высокотемпературном (1100 °С) изотермическом окислении. Проведены серии испытаний при различной нагрузке на отполированную поверхность поперечного среза образца после окисления и на поверхности оксидного слоя. Получены экспериментальные значения модуля Юнга при индентировании по первому способу $E_{IT} = 320$ ГПа, при индентировании по второму способу $E_{IT} = 256$ ГПа. Установлено существование зависимости измеряемых значений физико-механических свойств от нагрузки индентирования. Экспериментальные значения модуля Юнга использованы при расчете работы адгезии границы раздела металл/оксид.

Ключевые слова: сплавы на основе никеля, окисление, оксидный слой, наноиндентирование, твердость, модуль Юнга, работа адгезии.

DETERMINATION OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF THE PROTECTIVE OXIDE SCALE BY NANO-INDENTATION

N. V. Suhodoeva¹, E. N. Fedorova^{1,2}, V. Turq³, D. Monceau², D. Oquab²

¹ Polytechnic Institute of Siberian Federal University
26, Kirensky st., 660074 Krasnoyarsk, Russia

² Université de Toulouse, Institut Carnot CIRIMAT, ENSIACET
ВР-44362, allée Emile Monso, 31030 Toulouse cedex-4, France

³ Université de Toulouse, Institut Carnot CIRIMAT, Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

Nano-indentation test was used to determine the hardness and the Young's modulus of the thermally grown oxide formed during the high temperature (1100 °C) isothermal oxidation of single crystal Ni-based superalloy. Multiple nano-indentation tests at different loads were performed on the polished cross-section and on the surface of oxide scale. The measured values of Young's modulus were $E_{IT} = 320$ GPa, and $E_{IT} = 256$ GPa using the cross-section indentation and the indentation normal to the surface of oxide scale correspondently. The effect of applied load on the measured values was observed. The measured values of Young's modulus were used to determine the values of the work of adhesion of metal/oxide interface.

Keywords: Ni-based superalloys, oxidation, oxide scale, nano-indentation test, hardness, Young's modulus, work of adhesion.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и CNRS в рамках международного научного проекта №

В современном авиастроении для защиты поверхностей узлов и деталей из сложнолегированных жаропрочных монокристаллических никелевых сплавов, эксплуатируемых в условиях высоких температур и агрессивных сред, применяют системы теплозащитных покрытий (ТЗП). В зарубежной литературе используется термин «системы термобарьерных покрытий» (Thermal barrier coatings – TBCs).

При создании эффективной теплозащитной системы основной проблемой является нарушение прочности адгезии на границе раздела металл/оксид. Сопrotивление окислению сплавов на основе никеля, а также долговечность ТЗП во многом определяются свойствами формирующегося при высокотемпературном воздействии защитного оксидного слоя (Thermally Grown Oxide – TGO). Оксидный слой должен иметь достаточную плотность (отсутствие пор, трещин), низкую скорость роста, хорошую прочность адгезии с металлическим подслоем (NiCoCrAlY, NiPtAl, NiCrAlYTa(Pt)), внешним керамическим слоем ($ZrO_2\text{--}Y_2O_3$), обладать высоким сопротивлением термомеханической усталости. В случае деградации покрытия за счет износа или повреждения необходимо учитывать поведение при высокотемпературном окислении сплава без системы ТЗП.

Для оценки прочности адгезии границы раздела металл/оксид используются различные методы испытаний, однако только немногие из них применимы к рассматриваемой системе. Методы определения прочности адгезии в системе металл/оксид можно разделить на три группы. К первой группе относятся механические испытания и методы механики разрушения: растяжение в камере электронного микроскопа [1; 2]; трех-, и четырехточечный изгиб образцов с надрезами [3; 4]; скретч-тест [5; 6]; специальные методы испытаний [7]. Работу [8] можно отнести к физическому методу, на поверхность подложки воздействуют кратковременным лазерным излучением, под действием которого возникает отслоение покрытия. Существуют работы, направленные на определение работ адгезии комбинированными методами, совмещающими в себе принципы первой и второй группы [9]. Применяются также методы математического и физического моделирования с использованием метода конечных элементов [10] и теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT) [11], которые можно отнести к третьей группе методов.

Сравнивая и анализируя экспериментальные значения энергии адгезии, полученные перечисленными методами для системы металл/оксид, необходимо отметить значительный разброс результатов. В зависимости от условий окисления, особенностей системы, методов испытаний и моды нагружения, значения варьируются от 10 до 120 Дж/м² [1–9]. При этом в большинстве работ не учитывается многослойная структура формирующегося оксидного слоя и изменение физико-механических свойств в тонких пленках по отношению к массивным материалам. Применение теоретических значений физико-механических свойств существенно влияет на значения работы адгезии. Так, в работе [12] было показано, что даже использование теоретического модуля Юнга из различных источников ($E = 350\text{--}400$ ГПа) для оксид-

ного слоя, представленного преимущественно оксидом алюминия, при расчете работы адгезии после скретч-испытаний приводит к ошибке 8–10 %.

Для получения экспериментальных значений физико-механических свойств наноструктурных материалов и тонких пленок в настоящее время широко используется метод наноиндентирования [13–16]. В работе приведены результаты наноиндентирования оксидного слоя $\alpha\text{-Al}_2O_3$ сплава системы FeCrAl после изотермического окисления при температурах 1150–1250 °С. В зависимости от толщины оксидного слоя (2–4 мкм), средние значения твердости при индентировании составляли 11,2–11,7 ГПа, средние значения модуля Юнга – 260–370 ГПа.

В представляемой работе метод наноиндентирования применяется для определения физико-механических свойств оксидного слоя после высокотемпературного изотермического окисления монокристаллического сплава на основе никеля. Основной целью данного исследования является использование полученных экспериментальных значений модуля Юнга для оксидного слоя при расчете прочности адгезии границы раздела металл/оксид, определенной методом скретч-испытаний.

Материалы и методы. Эксперименты по изотермическому окислению промышленного монокристаллического сплава на основе никеля AM1 (7,5Cr–6,5Co–2,0Mo–5,5W–5,3Al–1,2Ti–8,0Ta) [17] проводились на отполированных образцах (до 1 мкм) на установке SETARAMTM TAG 24S, при температуре 1100 °С, скорость нагрева и охлаждения 60 °С/мин, время выдержки варьировалось в зависимости от цели эксперимента. Окисление осуществлялось в атмосфере очищенного воздуха, скорость потока – 0,4 л/ч. Подробно кинетика изотермического окисления сплава AM1, микроструктура и фазовый состав формирующегося оксидного слоя исследованы в работах [12].

Испытания по наноиндентированию проводились на приборе Ultra Nano-indentation Tester фирмы CSM Instrument. В качестве индентора применялась трехгранная алмазная пирамида (индентор Берковича). Проводились серии испытаний при различных значениях максимальной нагрузки $F_{\max} = 10, 30, 50$ и 70 мН. Скорость нагружения и разгрузки составила 60 мН/мин, время выдержки при максимальной нагрузке – 30 с. Для каждого значения нагрузки проводилась серия испытаний по 5 отпечатков в каждой серии. Коэффициент Пуассона для оксидного слоя, который преимущественно представлен оксидом алюминия, принимался равным 0,24 [18].

Исследования физико-механических свойств сплава и оксидного слоя проводились на подготовленных поперечных срезах (первый способ) и перпендикулярно поверхности оксидного слоя (второй способ). Поперечные срезы образцов после окисления были приготовлены по стандартной методике. На поверхность оксидного слоя электрохимическим осаждением наносился защитный слой никеля, далее образец разрезался и запрессовывался в эпоксидную смолу. Поверхности образцов шлифовались при использовании щадящего режима на бумаге из карбида кремния,

затем полировались на алмазной пасте до 1 мкм, очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне и спирте высокой чистоты, высушивались.

Результаты исследований. Исследования микроструктуры, химического и фазового состава показали [12], что оксидная пленка, формирующаяся после изотермического окисления в течение 100 ч при 1100 °С, состоит из двух слоев: внутреннего, со стороны металлической подложки – ориентированные зерна α - Al_2O_3 и наружного – ориентированные зерна шпинели NiAl_2O_4 . Слои разделены между собой дискретными включениями оксидов тантала и титана. По данным термогравиметрического анализа и электронно-микроскопических исследований, средняя толщина оксидного слоя составила 2,4 мкм, толщина слоя оксида алюминия 1,4 мкм. Поперечный срез данного образца представлен на рис. 1, а.

Изображение отпечатков индентора при нагрузке 30 мН приведены на рис. 1, б, кривые нагружения для подложки и оксидного слоя при индентировании данного образца представлены на рис. 2. Из рис. 1, б видно, что при использовании данной нагрузки наблюдается влияние подложки на значения измеряемых характеристик. Было показано, что применение нагрузки 10 мН позволяет существенно уменьшить разброс

экспериментальных данных, в том числе в связи с более точным позиционированием индентора во время эксперимента.

Анализ кривых индентирования (рис. 2) проводился с использованием метода Оливера и Фарра [19]. При увеличении нагрузки установлен эффект уменьшения значений физико-механических свойств для сплава и оксидного слоя. Объяснить данное явление можно, во-первых, влиянием свойств подложки на измеряемые значения при увеличении размера отпечатка, во-вторых, существованием так называемого размерного эффекта, который обусловлен увеличением доли пластической деформации при увеличении нагрузки [15; 20–21]. Экспериментальные значения твердости и модуля упругости приведены в таблице.

При нагрузке 10 мН среднее значение твердости оксидного слоя составляет $15,6 \pm 0,4$ ГПа, среднее значение модуля Юнга $E_{IT} = 320 \pm 15$ ГПа.

Для индентирования поверхности оксидного слоя (2-й способ) использовался образец сплава АМ1 после окисления 9 ч при 1100 °С, микроструктура формирующейся оксидной пленки отличается от представленной на рис. 1 только толщинами слоев. Средняя толщина оксидного слоя составила 1,3 мкм, толщина слоя оксида алюминия – 0,7 мкм.

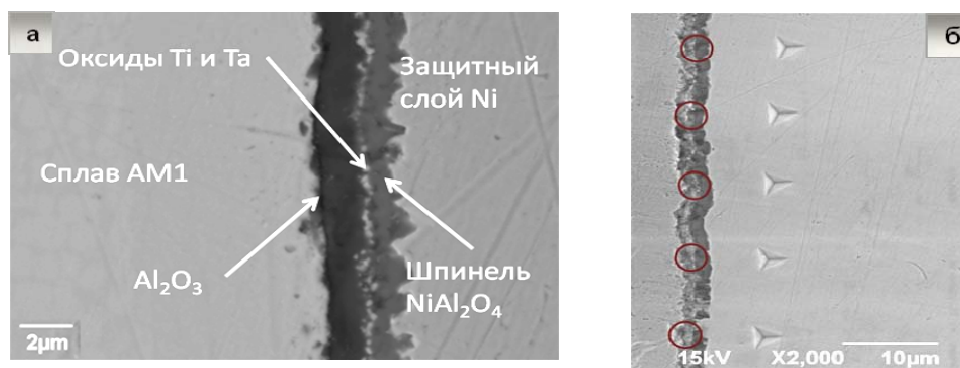


Рис. 1. СЭМ-фотографии: а – поперечного среза образца сплава АМ1 после изотермического окисления (100 ч при 1100 °С); б – поперечного среза после индентирования сплава и оксидного слоя при нагрузке 30 мН

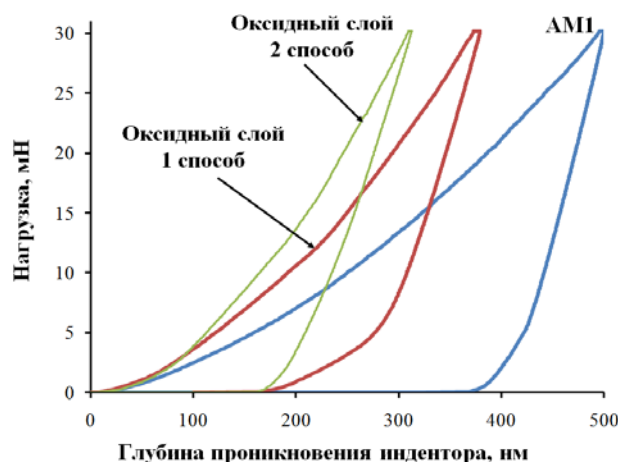


Рис. 2. Кривые нагружения для подложки и оксидного слоя при нагрузке 30 мН, полученные при индентировании поперечного среза и поверхности оксидного слоя

Экспериментальные значения твердости и модуля упругости

Максимальная нагрузка F_{max} , мН	Глубина проникновения индентора h_c , нм	Твердость H_{IT} , ГПа	Модуль Юнга E_{IT} , ГПа
Сплав АМ1			
10	227	$8,6 \pm 0,1$	245 ± 9
30	447	$6,9 \pm 0,1$	188 ± 5
70	749	$5,8 \pm 0,1$	188 ± 11
Оксидный слой (1-й способ)			
10	166	$15,6 \pm 0,4$	320 ± 15
30	317	$13,5 \pm 0,5$	239 ± 13
Оксидный слой (2-й способ)			
10	214	$10,1 \pm 0,9$	208 ± 17
30	265	$20,2 \pm 3,4$	256 ± 21
50	445	$12,7 \pm 2,2$	183 ± 28
70	540	$11,6 \pm 1,2$	157 ± 8

Анализируя результаты индентирования по второму способу, необходимо учитывать многослойную структуру оксидной пленки. При малых нагрузках (10 мН) индентор проникает в верхний слой шпинели $NiAl_2O_4$, которая имеет меньшие значения физико-механических свойств по сравнению с оксидом алюминия. Зная толщину оксидного слоя и глубину проникновения индентора, можно предположить, что при использовании нагрузок 50 и 70 мН существует большая вероятность влияния свойств сплава на результаты измерений, что подтверждается более низкими значениями H_{IT} и E_{IT} . В связи с перечисленным выше, для второго способа испытаний наиболее оптимально использовать нагрузку 30 мН, при которой средние значения модуля Юнга составили $E_{IT} = 256 \pm 21$ ГПа и твердости $H_{IT} = 20,2 \pm 3,4$ ГПа (см. таблицу).

Далее экспериментальные значения модуля Юнга были использованы в расчетах работы адгезии по модели Аттара и Джоханнсана [6] при скретч-испытаниях, подробное описание условий экспериментов и особенностей модели приведено в работе [12].

Значения работы адгезии с учетом данных, полученных методом наноиндентирования поперечного среза (1-й способ), увеличиваются на 19 % по сравнению со значениями, вычисленными с учетом теоретического модуля Юнга ($E = 380$ ГПа). При использовании экспериментальных значений модуля Юнга для индентирования поверхности оксидного слоя (2-й способ), работа адгезии увеличивается на 47 %.

Библиографические ссылки

1. Bernard O. [et al.]. Mechanical and microstructural characterisation of oxide films damage // *Materials Science and Engineering A*. 2002. Vol. 335, № 1, 2. P. 32–42.

2. Bamba G. [et al.]. Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe–15Cr alloys as a function of their silicon content // *Acta Materialia*. 2006. Vol. 54, № 15. P. 3917–3922.

3. Huang Z. [et al.]. Initiation and arrest of an interfacial crack in a four-point bend test // *Engineering Fracture Mechanics*. 2005. Vol. 72, № 17. P. 2584–2601.

4. Théry P.-Y., Poulain M., Dupeux M., Braccini M. Adhesion energy of a YPSZ EB-PVD layer in two thermal barrier coating systems // *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 202, № 4–7. P. 648–652.

5. Bull S. J., Berasetegui E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing // *Tribology International*. 2006. Vol. 39, № 2. P. 99–114.

6. Attar F., Johannesson T. Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique // *Surface and Coatings Technology*. 1996. Vol. 78, № 1–3. P. 87–102.

7. Guo S. Q., Mumm D. R., Karlsson A. M., Kagawa Y. Measurement of interfacial shear mechanical properties in thermal barrier coating systems by a barb pullout method. *Scripta Materialia*. 2005. Vol. 53, № 9. P. 1043–1048.

8. Ichikawa Y. [et al.]. Evaluation of adhesive strength of thermal-sprayed hydroxyapatite coatings using the laser shock adhesion test (LASAT) // *Materials Transactions*. 2007. Vol. 48, № 4. P. 793–798.

9. Mao W. G. [et al.]. An experimental investigation on thermo-mechanical buckling delamination failure characteristic of air plasma sprayed thermal barrier coatings // *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, № 14. P. 6217–6227.

10. Begley M. R., Mumm D. R., Evans A. G., Hutchinson J. W. Analysis of a wedge impression test for measuring the interface toughness between films/coatings

and ductile substrates // *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48, № 12. P. 3211–3220.

11. Carling K. M., Carter E. A. Effects of segregating elements on the adhesive strength and structure of the a-Al₂O₃/b-NiAl interface // *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55, № 8. P. 2791–2803.

12. Fedorova E., Monceau D., Oquab D., Popov A. Characterisation of oxide scale adherence after the high temperature oxidation of nickel-based superalloys // *Materials at high temperatures*. 2012. Vol. 29, № 3. P. 243–248.

13. Головин Ю. А. Наноиндентирование и его возможности. М. : Машиностроение, 2009. 312 с.

14. Кавалейро А. Наноструктурные покрытия. М. : Техносфера, 2011. 752 с.

15. Zhao X., Xiao P. Determination of mechanical properties of thermally grown oxide on FeCrAlloy by nano-indentation // *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, № 23. P. 8393–8401.

16. Rico A. [et al.]. Mechanical properties of thermal barrier coatings after isothermal oxidation. Depth sensing indentation analysis // *Surface & Coatings Technology*. 2009. Vol. 203, № 16. P. 2307–2314.

17. Caron P., Khan T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications // *Aerospace Science and Technology*. 1999. Vol. 3, № 8. P. 513–523.

18. Schutze M. Protective Oxide Scales and Their Breakdown. The Institute of Corrosion and Wiley Series on Corrosion and Protection, 2006. 165 p.

19. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *Mat. Res.* 1992. Vol. 7, № 6. P. 1564–1583.

20. Nix W. D., Gao H., Mech J. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity // *Mechanics and Physics of Solids*. 1998. Vol. 46, № 3. P. 411–425.

21. Golovin Y. I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in the submicron scale, near-surface layers and thin films // *Physics of the Solid State*. 2008. Vol. 50, № 12. P. 2113–2142.

References

1. Bernard O., Amiri G., Haut C., Feltz B., Huntz A. M., Andrieux M. Mechanical and microstructural characterisation of oxide films damage. *Materials Science and Engineering A*. 2002. Vol. 335, № 1, 2. P. 32–42.

2. Bamba G., Wouters Y., Galerie A., Charlot F., Dellali A. Thermal oxidation kinetics and oxide scale adhesion of Fe–15Cr alloys as a function of their silicon content. *Acta Materialia*. 2006. Vol. 54, № 15. P. 3917–3922.

3. Huang Z., Suo Z., Xu G., He J., Prevost J.H., Sukumar N. Initiation and arrest of an interfacial crack in a four-point bend test. *Engineering Fracture Mechanics*. 2005. Vol. 72, № 17. P. 2584–2601.

4. Théry P.-Y., Poulain M., Dupeux M., Braccini M., Adhesion energy of a YPSZ EB-PVD layer in two thermal barrier coating systems. *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 202, № 4–7. P. 648–652.

5. Bull S. J., Berasetegui E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*. 2006. Vol. 39, № 2. P. 99–114.

6. Attar F., Johannesson T., Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique. *Surface and Coatings Technology*. 1996. Vol. 78, № 1-3. P. 87–102.

7. Guo S. Q., Mumm D. R., Karlsson A. M., Kagawa Y. Measurement of interfacial shear mechanical properties in thermal barrier coating systems by a barb pullout method. *Scripta Materialia*. 2005. Vol. 53, № 9. P. 1043–1048.

8. Ichikawa Y., Barradas S., Borit F., Guipont V., Jeandin M., Nivard M., Berthe L., Ogawa K., Shoji T. Evaluation of adhesive strength of thermal-sprayed hydroxyapatite coatings using the laser shock adhesion test (LASAT). *Materials Transactions*. 2007. Vol. 48, № 4. P. 793–798.

9. Mao W. G., Dai C. Y., Zhou Y. C., Liu Q. X. An experimental investigation on thermo-mechanical buckling delamination failure characteristic of air plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, № 14. P. 6217–6227.

10. Begley M. R., Mumm D. R., Evans A. G., Hutchinson J. W. Analysis of a wedge impression test for measuring the interface toughness between films/coatings and ductile substrates. *Acta Materialia*. 2000. Vol. 48, № 12. P. 3211–3220.

11. Carling K. M., Carter E. A. Effects of segregating elements on the adhesive strength and structure of the a-Al₂O₃/b-NiAl interface. *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55, № 8. P. 2791–2803.

12. Fedorova E., Monceau D., Oquab D., Popov A. Characterisation of oxide scale adherence after the high temperature oxidation of nickel-based superalloys. *Materials at high temperatures*. 2012. Vol. 29, № 3. P. 243–248.

13. Golovin Yu. A. *Nanoindentirovaniye i yego vozmozhnosti* (Nanoindentation and its capabilities). Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2009, 312 p.

14. Kavaleyro A. *Nanostrukturnyye pokrytiya* (Nanostructured coatings). Moscow, Tekhnosfera Publ., 2011. 752 p.

15. Zhao X., Xiao P. Determination of mechanical properties of thermally grown oxide on FeCrAlloy by nano-indentation. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515, № 23. P. 8393–8401.

16. Rico A., Gómez-García J., Múnez C.J., Poza P., Utrilla V. Mechanical properties of thermal barrier coatings after isothermal oxidation. Depth sensing indentation analysis. *Surface & Coatings Technology*. 2009. Vol. 203, № 16. P. 2307–2314.

17. Caron P., Khan T. Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications. *Aerospace Science and Technology*. 1999. Vol. 3, № 8. P. 513–523.

18. Schutze M. Protective Oxide Scales and Their Breakdown. The Institute of Corrosion and Wiley Series on Corrosion and Protection, 2006. 165 p.

19. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load

and displacement sensing indentation experiments. *Mat. Res.* 1992. Vol. 7, № 6. P. 1564–1583.

20. Nix W. D., Gao H., Mech J. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. *Mechanics and Physics of Solids*. 1998. Vol. 46, № 3. P. 411–425.

21. Golovin Y. I. Nanoindentation and mechanical properties of solids in the submicron scale, near-surface layers and thin films. *Physics of the Solid State*. 2008. Vol. 50, № 12. P. 2113–2142.