

А.Л. Каменева, Д.В. Каменева

Пермский государственный технический университет,
Научный центр порошкового материаловедения
ГОУ ВПО «Пермский государственный технический университет»

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПЛЕНОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ*

Изучено влияние технологических и температурных условий формирования на процесс структурообразования пленок на основе Ti–Al–N. Установлены условия наноструктурирования кристаллитов и формирования поликристаллической пленки на основе Ti–Al–N методом электродугового испарения.

В неравновесных условиях протекания ионно-плазменных процессов, в частности электродугового испарения, формируемая пленка, в точности как подложка, находится в напряженном состоянии, характеризуется неупорядоченной структурой и нестабильными свойствами. Многочисленными исследованиями установлено, что внутренние напряжения в пленках в процессе осаждения могут быть уменьшены за счет бомбардировки поверхности осаждаемой пленки высокоэнергетичными ионами методом ионной имплантации [1, 2], а остаточные напряжения на завершающей стадии процесса получения пленки – обработкой отжигом при температуре выше температуры нанесения [3]. Значимость термических обработок для оптимизации свойств (посредством упорядочения и усовершенствования микроструктуры) в процессе и после осаждения пленки для специальных применений пленки практически изучена [4–7], однако решение проблемы стабилизации структуры и свойств формируемых пленок за счет снятия напряжений в подложке и стабилизации ее структуры до осаждения пленки требует дополнительного изучения.

В работе [8] установлено, что увеличение температуры пленки в процессе ее осаждения способствует стабилизации механизма формирования пленки. Изучение влияния технологических и температурных условий формирования на процесс структурообразования пленки, установление условий наноструктурирования кристаллитов и формирования поликристаллической пленки на основе Ti–Al–N методом электродугового испарения являются целями настоящей работы.

* Автор выражает благодарность д-ру техн. наук, проф., академику РАН В.Н. Анциферову за помощь в обсуждении и обобщении результатов экспериментов, оператору С.В. Ничкову (ОАО «Азотхимремонт», г. Березники) за содействие в проведении технологических работ на установке ННВ-6,6-И1, канд. техн. наук Н.В. Пименовой (Научный центр порошкового материаловедения ГОУ ВПО «Пермский государственный технический университет») – за получение снимков морфологии поверхности пленок на сканирующем нанотвердомере «Наноскан».

Пленки на основе Ti–Al–N формировали на промышленной установке ННВ-6,6-И1 электродуговым испарением двух однокомпонентных катодов из алюминия марки А85 и титана марки ВТ1–00 на подготовленной поверхности тестовых образцов из нержавеющей стали 12Х18Н10Т с размером 3×3×2 мм. Для устранения влияния предыдущих технологических операций изготовления тестовых образцов и окончательной очистки поверхности проводили процесс ионной очистки – нагрева подложки. С целью установления влияния предварительной температурной обработки материала подложки на напряженное состояние пленки увеличивали температуру поверхности подложки за счет уменьшения скорости ее нагрева в процессе ионной очистки; для установления влияния увеличения температуры пленки на морфологию поверхности и процесс ее структурообразования дополнительно увеличивали скорость подъема температуры пленки за счет увеличения подаваемого на подложку напряжения смещения. Адгезионную прочность пленки Ti–Al–N к подложке обеспечивали осаждением на нагретую подложку подслоя TiN.

Морфологию поверхности пленок при большом увеличении исследовали на сканирующем микроскопе «Наноскан». Измерение температуры поверхности тестовых образцов после ионной очистки, осаждения подслоя и пленки осуществляли инфракрасным бесконтактным пирометром «Термикс» с точностью 8 %. Рентгенофазовый анализ пленок Ti–Al–N проводили на дифрактометре ДРОН-4 в $\text{CuK}\alpha$ излучении при напряжении 30 кВ и токе 20 мА. Угловой интервал съемки $2\theta = 30\text{--}90^\circ$, шаг $0,05^\circ$, экспозиция в точке 4 с.

Экспериментально установлено, что при осаждении подслоя температура пленки за 10 мин падает на 130 К; при осаждении пленки с постоянным напряжением смещения на подложке 200 В, давлении 0,75 Па температура пленки увеличивается со скоростью 1,5 К/мин; при осаждении пленки с постоянным напряжением смещения на подложке 280 В и давлении 0,75 Па – 3,0 К/мин. Технологические параметры процесса ионной очистки – нагрева поверхности тестовых образцов приведены в табл. 1, осаждения подслоя TiN и пленки Ti–Al–N методом электродугового испарения – в табл. 2.

Таблица 1

**Технологические параметры процесса ионной очистки –
нагрева поверхности тестовых образцов**

№ опыта	P , Па	$I_{\text{д}}$, А	$U_{\text{выс}}$, эВ	Расстояние «подложка – катод», мм	$I_{\text{фок.кат}}$, А	$I_{\text{стаб.кат}}$, А	T , мин	$\sim T_{\text{нагр.подл}}$, мин	$\sim \Delta T_{\text{нагр.подл}}$, мин	$\sim V_{\text{нагр.подл}}$, К/мин
1	$6 \cdot 10^{-3}$	75	1000	310 ± 20	0,2	0,6	10	750	450	45
2, 3							20	800	500	25
4							40	900	600	15
5							60	1000	700	10

Таблица 2

**Технологические параметры
процесса осаждения пленки TiN–(Ti–Al–N)**

№ опы-та	Материал подслоя пленки	$T_{\text{проц}}$, мин	$I_{\text{д}}$, А	Газ	$I_{\text{фок.кат}}$, А	$I_{\text{стаб.кат}}$, А	$V_{\text{вращ}}$, об/мин	P , Па	$T_{\text{нагр}}$, мин	$U_{\text{см}}$, В	max $T_{\text{нагр}}$, подслоя пленки, К	$\sim V_{\text{нагр. плен}}$, К/мин
1	TiN Ti–Al–N	10 30	75	N ₂	0,2	0,6	10	0,75	10	200	620 / 665	1,6
2									20	200	670 / 715	3,3
3									280	670 / 760	3,4	
4									40	200	770 / 815	5,9
5									60	200	870 / 915	11,7

Результаты морфологического исследования поверхности пленки показали, что при максимальной скорости нагрева подложки 45 К/мин в области низких температур пленки 620–665 К через 30 мин осаждения пленка находится на стадии глобулярного роста: образования и объединения изометрических структур – глобул, при протекании которой в пленке полностью отсутствует какая-либо направленность граничных областей в пространстве.

Процесс формирования пленки в условиях уменьшения скорости нагрева подложки до 25 К/мин соответствует стадии зарождения и коалесценции/коагуляции зародышей поликристаллической составляющей пленки. На начальных этапах стадии на глобулах зарождаются первичные поликристаллические образования в виде затравочных кристаллитов с гранями {100} (рис. 1, а). Покрытие глобул многочисленными мелкими гранями {100}, параллельными поверхности пленки (рис. 1, б), неизбежно приводит к проявлению принципа Гросс-Меллера – естественному отбору с последующим ростом кристаллитов (рис. 1, в). Дальнейшее протекание стадии, сопровождающееся увеличением температуры пленки с 670 до 715 К, в результате коалесценции (коагуляции) кристаллитов конической формы в виде пирамидок с основаниями псевдогексагональной формы способствует их укрупнению с 200 до 700 нм (рис. 1, з, д, е). Данный факт объясняет текстурирование кристаллитов на последующих стадиях формирования пленки.

При продолжительном термическом воздействии на подложку с нагревом ее со скоростью 15 К/мин до 900 К и поддержании температуры пленки в интервале 770–815 К происходит изменение плотности активных центров зародышеобразования, сил межфазного взаимодействия на границе «пленка – подложка», ориентационные изменения в пленке и максимальное увеличение объемной доли многокомпонентного нитрида Ti₃Al₂N₂ (рис. 2). Несмотря на то что относительно высокая энергия двойникования границ в алюминии исключает образование многократно сдвойникованных кристаллитов при конденсации в вакууме [9], при понижении энергии двойниковых границ за счет образования многокомпонентного нитрида титана и алюминия на рентгеноа-

морфных глобулах образуются sdвойникованные кристаллиты¹, грани {100} которых почти параллельны поверхности пленки (рис. 2, а, б). При определенной толщине пленки заканчивается формирование первичной аксиальной текстуры <100> и для поддержания высокой скорости формирования образуются многочисленные входящие углы за счет двойникования на поверхности пластин {100}. Наблюдаемое единичное двойникование на гранях {100} по шпинелевому закону (рис. 2, а, б) позволяет объяснить образование вторичной конической текстуры <110> на аксиальной текстуре <100> многократным (четырёхкратным) двойникованием на грани {100} (рис. 2, в) [10]. Вследствие геометрического отбора происходят непрерывные изменения морфологии, текстуры, топографии поверхности пленки.

Определено, что максимальное увеличение температуры подложки перед осаждением пленки до 1000 К, приводящее к стабилизации поверхностной структуры подложки, не способствует достаточному увеличению подвижности адсорбированных атомов и в начальной стадии рекристаллизации на поверхности формируемой пленки образуются лишь первичные неравновесные структуры, характеризующиеся столбчатым строением с неплотной структурой и развитой тонкой структурой с беспорядочным ориентированием ядер, в которой кристаллиты разделены сеткой параллельных микропустот на домены размером 1–5 нм (рис. 3, а). Наблюдается формирование указанных столбчатых (стержневых) подструктур с сохранением сплошности (когерентности) и с последующим частичным распадом первичных локальных подструктур (рис. 3, б). Морфологические исследования поверхности пленки показали, что в условиях поддержания и дальнейшего увеличения температуры пленки в интервале 870–915 К, увеличения толщины пленки (с 1,6 до 5,9 мкм) происходит своеобразное текстурирование кристаллитов конической формы в виде пирамидок с основаниями псевдогексагональной формы и размером поперечного сечения 20 нм в образования пластинчатой формы с последующим их объединением в ансамбли с сохранением когерентности границ (на-

¹ В работах [10, 11] известному термину «кристаллиты», используемому для характеристики поликристаллических (поликластерных) пленок, дается более значимое определение. Кристаллит – нанокластер распыляемой фазы, как область когерентного рассеивания, с размерами, как правило, менее 0,5–1 мкм, который сохраняет кристаллический класс (точечная группа), характерный для кристаллов данной фазы, но из-за нарушения (при таких размерах) трансляционной эквивалентности не может быть описан как кристаллическая фаза с соответствующей федоровской группой. Особенностью описания подобных промежуточных (между кристаллической и рентгеноаморфной фазами данного состава) состояний является возможность использования некоторых кристаллографических терминов с приставкой «псевдо-», а именно псевдограней и псевдоосей, поскольку последние по своим ориентационным характеристикам близки к таковым для граней и осей кристаллической фазы. Отличительной особенностью подобных граней является отсутствие не только их эквивалентности для эквивалентных направлений (что не реализуется в кристаллах), но и морфологические особенности развития. Пленки, образованные кристаллитами больших размеров, скорее приближаются по своим свойствам к поликристаллическим системам, тогда как пленки, образованные небольшими кластерами, – к рентгеноаморфным. Доли различных типов нанокластеров, их объединений и кристаллитов в пленках зависят от условий их получения и могут значительно меняться [10].

ночастицы), а сами ансамбли – в макросистемы с некогерентными границами и с нарушением сплошности, в конечном итоге [11] (рис. 3, в, з).

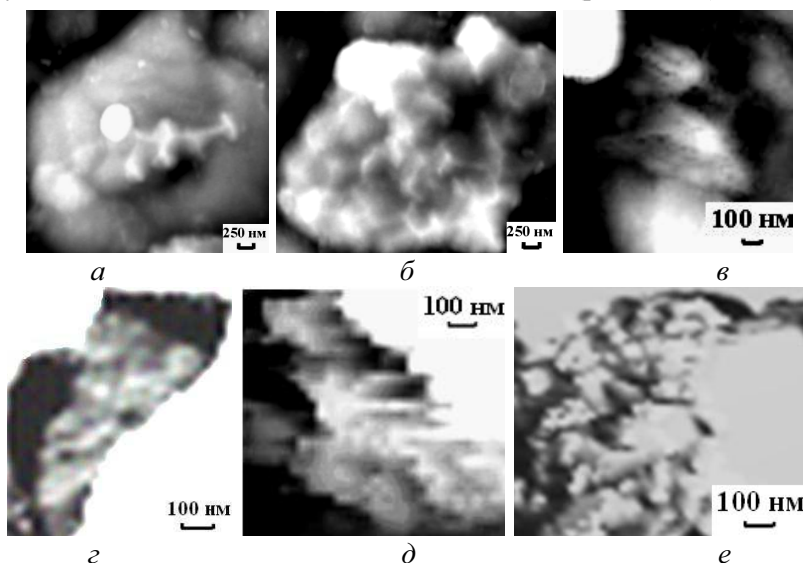


Рис. 1. Морфология поверхности пленки $\text{TiN-AlN-Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$: *a* – на стадии зарождения и коалесценции / коагуляции зародышей поликристаллической составляющей пленки; *б* – на стадии покрытия глобул многочисленными мелкими гранями $\{100\}$.

Укрупнение кристаллитов при увеличении температуры пленки с 670 до 715 К: *в* – 200 нм; *г* – 230 нм; *д* – 360 нм; *е* – 700 нм; ($P = 0,75$ Па, $U_{\text{см}} = 200$ В, $T_{\text{нагр}} = 20$ мин)

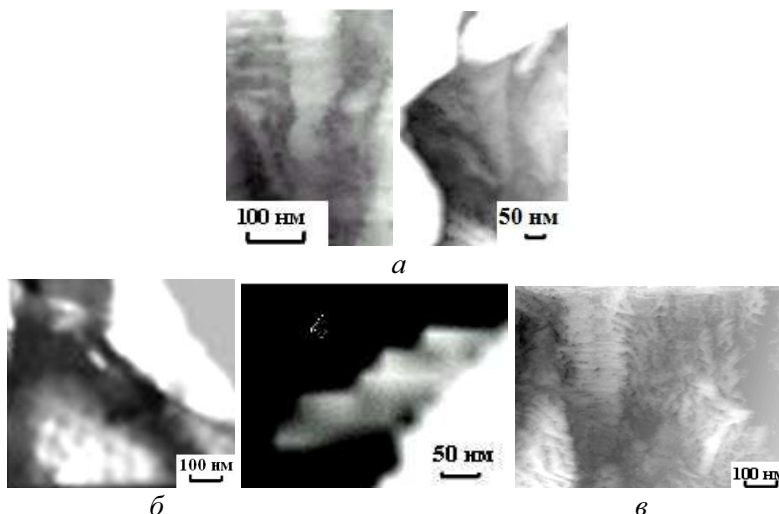


Рис. 2. Морфология поверхности пленки $\text{TiN-AlN-Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$: *a* – на стадии формирования первичной аксиальной текстуры $\langle 100 \rangle$, геометрического отбора; *б* – на стадии образования вторичной конической текстуры $\langle 110 \rangle$ на аксиальной текстуре $\langle 100 \rangle$ ($P = 0,75$ Па, $U_{\text{см}} = 200$ В, $T_{\text{нагр}} = 40$ мин); *в* – многократное (четырёхкратное) двойникование на грани $\{100\}$

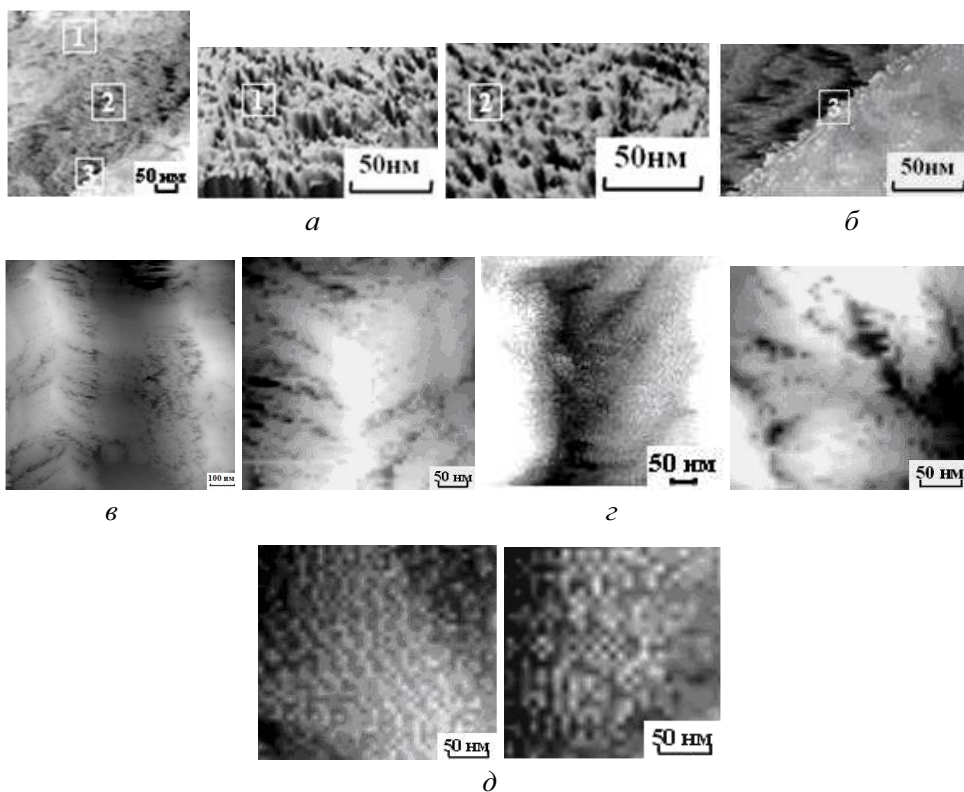


Рис. 3. Морфология поверхности пленки $Ti_3Al_2N_2$ (*a*, *б*) на стадии формирования первичной неравновесной поликристаллической пленки и (*в*, *г*) текстурирования кристаллитов конической формы в ансамбли пластинчатого строения с (*д*) фрактальной поверхностной структурой ($P = 0,75$ Па, $U_{см} = 200$ В, $T_{нагр} = 60$ мин)

Можно предположить, что пластинчатая структура материала пленки, характерная для определенных условий формирования, обусловлена не только особенностями упругих и неупругих полей, но и наличием своеобразной текстуры для кристаллитов, когда их разориентации существенно анизотропные (монотекстура), так что не возникает препятствий к группированию кристаллитов в одной из плоскостей. При формировании пленок в условиях ионно-плазменных процессов именно такая картина и наблюдается [11]. Последнее не удивительно, если принять во внимание, что образование таких пленок происходит, как правило, в области термодинамической или кинетической неустойчивости процесса формирования пленки. Приведенные данные позволяют сделать вывод о сложном иерархическом строении пленки. Данное явление свидетельствует о том, что с увеличением продолжительности термического воздействия на подложку происходит процесс агрегирования кристаллитов и при изменении условий формирования столбчатые подструктуры не обяза-

тельно образуются на начальных стадиях. Установлено, что шероховатость поверхности пленки развивается до фрактальной геометрии (рис. 3, д).

Установлено, что на начальных этапах формирования в интервале температур 670–760 К поликристаллическая фаза пленки состоит из зерен, упорядоченно расположенных относительно подложки, и зерен, не имеющих преимущественной кристаллографической ориентации; материал пленки разбивается на области (домены) с видимыми границами раздела [12] (рис. 4, а). Следует отметить, что дальнейшее температурное воздействие на подложку в процессе осаждения пленки способствовало упорядочению процесса зародышеобразования за счет увеличения количества зародышей, уменьшению диаметра первичных кристаллитов до 5 нм, ограничению их укрупнения в процессе объединения и геометрического отбора, стабилизации процесса структурообразования поликристаллической пленки и привело к изменению фазового и химического состава, направления преимущественной кристаллографической ориентации формируемых пленок.

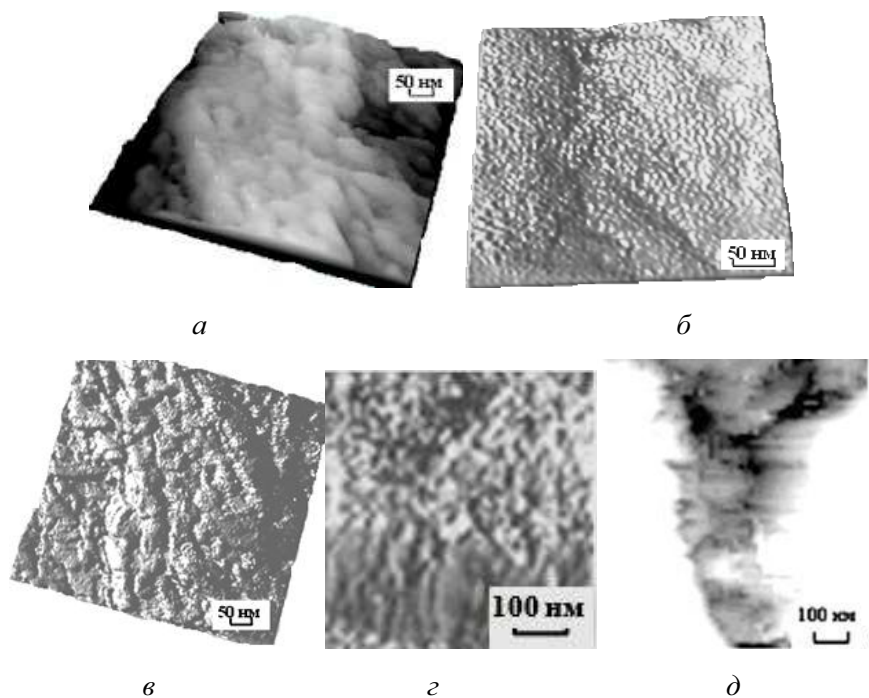


Рис. 4. Морфология поверхности сплошной поликристаллической пленки Ti_2AlN , сформированной в результате текстурирования кристаллитов: а, б, в – с частичной разориентацией зерен текстуры; г – с преимущественной ориентацией (скол пленки); д – с нарушением сплошности ($P = 0,75$ Па, $U_{см} = 280$ В, $T_{нагр} = 20$ мин)

Выявлено, что в созданных оптимальных температурных условиях на стабилизированной поверхности подложки в условиях подавления рекристаллизации кристаллитов формируется поликристаллическая пленка с гомогенной (однородной) структурой в направлении формирования, в которой столбчатые кристаллиты с плоскими поверхностями в аморфной матрице обрамлены пазами межзеренных границ (рис. 4, б, в). Показано, что частичная потеря синхронности формирования столбчатых подструктур приводит к потере сплошности, значит, и когерентности. Характерной особенностью ионно-плазменных процессов является своеобразный «недостаток» материала для заполнения межстолбчатых пустот (рис. 4, а, д) [12].

Проведенные исследования позволили представить стадии формирования поликристаллической пленки как функции переменных технологических параметров: температуры и скорости нагрева подложки, начальной и динамики изменения температуры пленки (рис. 5).

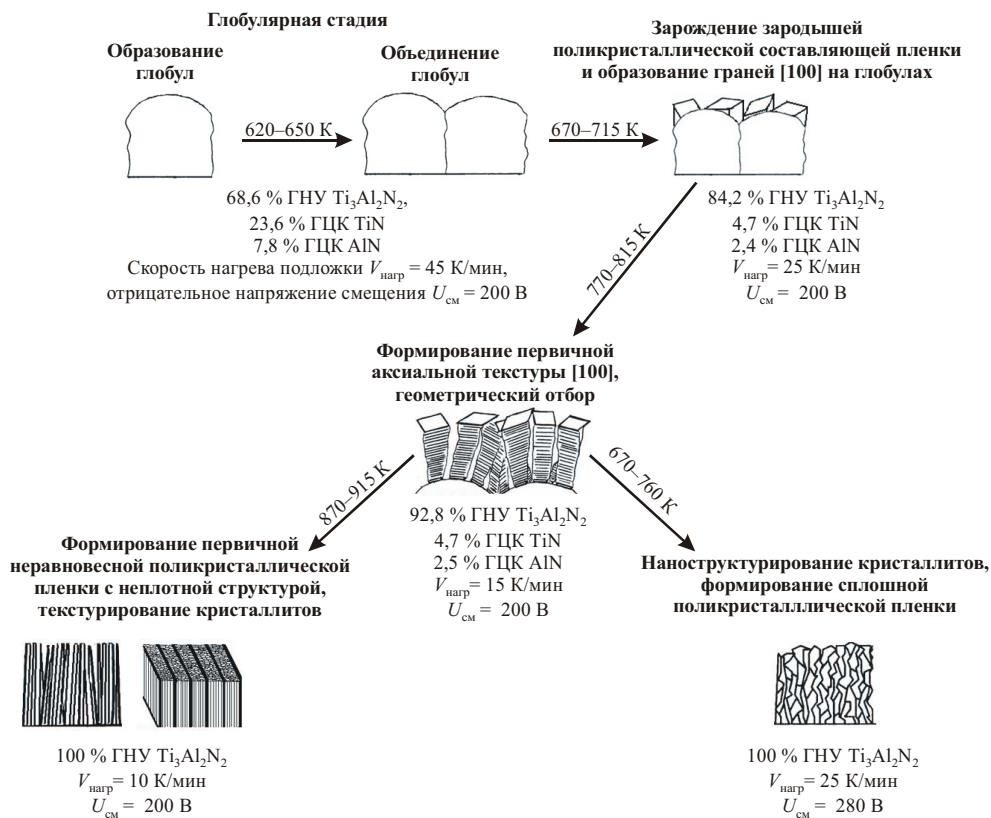


Рис. 5. Процесс структурообразования поликристаллической пленки как функция технологических параметров процесса осаждения пленки

Стадии формирования поликристаллической пленки:

- I – глобулярная стадия: образование и объединение глобул;
- II – зарождение и коалесценция/коагуляция зародышей поликристаллической составляющей пленки, образование граней {100} на глобулах;
- III – формирование первичной аксиальной текстуры $\langle 100 \rangle$, геометрический отбор;
- IV – образование вторичной конической текстуры $\langle 110 \rangle$ на аксиальной текстуре $\langle 100 \rangle$;
- V – формирование первичной неравновесной поликристаллической пленки с неплотной структурой, текстурирование кристаллитов в образования пластинчатой формы;
- VI – уменьшение разориентации между зернами (ОКР) текстуры, наноструктурирование кристаллитов и формирование сплошной поликристаллической пленки с гомогенной (однородной) структурой в направлении формирования.

Установлено, что для исследуемых пленок интенсивность отражений (103) $Ti_3Al_2N_2$, приведенная к толщине пленки (рис. 6), носит экстремальный характер. При превышении температуры пленки 800 К отношение I_{103}/h резко уменьшается. Ранее выявлено, что в интервале температур 670–815 К преобладает текстурирование, при дальнейшем увеличении температуры пленки – наноструктурирование кристаллитов и формирование сплошной поликристаллической пленки.

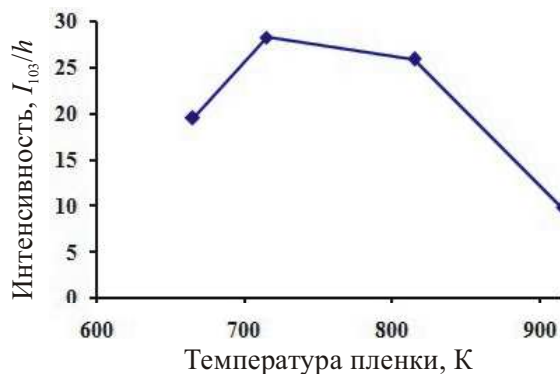


Рис. 6. Зависимость интенсивности отражений (103) на рентгеновских дифрактограммах пленок $Ti_3Al_2N_2$, сформированных методом электродугового испарения, от температуры подложки

Таким образом, определено, что включение в действие различных релаксационных процессов при изменении температуры подложки и пленки приводит к тому, что вся температурная область превращения разбивается на ряд участ-

ков, и возникает целый спектр превращений, различающихся по степени релаксации, а поэтому по кинетике и морфологии. Превращениям, протекающим при больших отклонениях от равновесия, соответствует более упорядоченная морфология и более быстрая кинетика [12]. Замена быстропротекающего нагрева подложки до требуемой температуры на продолжительное термическое воздействие на подложку для нагрева и стабилизации ее структуры, увеличение подвижности и активности адатомов конденсируемого материала для поддержания температуры пленки позволяет улучшить степень текстурированности, увеличить скорость и стабилизировать механизм формирования, изменить фазовый и химический состав пленки. Показано, что процесс структурообразования и стадии формирования пленок на основе Ti–Al–N методом электродугового испарения, зависящие в большей степени не от продолжительности технологического процесса, а от теплового состояния поверхности подложки до и в процессе осаждения пленки, являются функциями переменных технологических параметров – температуры подложки и осаждаемой пленки.

Формирование поликристаллической пленки связано с обязательной последовательностью следующих стадий: глобулярная; зарождение и коалесценция/коагуляция зародышей поликристаллической составляющей пленки, образование граней {100} на глобулах; формирование первичной аксиальной текстуры <100>, геометрический отбор; образование вторичной конической текстуры <110> на аксиальной текстуре <100>; формирование первичной неравновесной поликристаллической пленки с неплотной структурой, текстурирование кристаллитов; наноструктурирование кристаллитов и формирование сплошной поликристаллической пленки с гомогенной (однородной) структурой. Развитие микроструктуры и скорость протекания стадий зависят от температурного и напряженного состояния подложки и осаждаемой пленки.

Последовательность стадий одинакова для разных температур подложки и пленки, однако скорость их протекания зависит от последних. Например, в низкотемпературной области (до ~665 К) формирование пленки ограничивается глобулярной стадией, в интервале температур: 670–715 К – образованием граней {100} на глобулах, 770–815 К – формированием первичной аксиальной текстуры <100> и геометрическим отбором, в высокотемпературной области 870–915 К – формированием неравновесной поликристаллической пленки с неплотной структурой, текстурированием кристаллитов. В случае температурного ассистирования процесса осаждения пленки в интервале температур 670–760 К происходит наноструктурирование кристаллитов и формирование сплошной поликристаллической пленки с гомогенной (однородной) структурой в направлении формирования.

Установлено, что в условиях анизотропии скоростей формирования сплошные пленки с упорядоченной зернистой подструктурой электродуго-

вым испарением, наиболее эффективно сопротивляющиеся износу и воздействию агрессивной среды, можно получить после устранения последствий процессов изготовления технологического инструмента и пар трения за счет перераспределения собственных деформаций и релаксации напряжений в подложке, при условии сохранения сплошности кристаллической решетки [13] и при благоприятных для формирования пленки температурных условиях. Различие в механизмах формирования и степени текстурированности пленок на основе Ti–Al–N, полученных при различных температурных условиях, свидетельствует о неодинаковой степени неравновесности процесса электродугового испарения. Наличие текстуры и степень текстурированности (разориентация зерен относительно оси текстуры) определяются условиями проведения процесса и толщиной сформированного слоя пленки.

Без изменения легирующих элементов и их процентного содержания в пленке технологическое обеспечение температурных условий осаждения пленки: замена быстропротекающего нагрева подложки до требуемой температуры на продолжительное термическое воздействие на подложку для нагрева и стабилизации ее структуры, увеличение подвижности и активности атомов конденсируемого материала для поддержания температуры пленки – позволяет изменять фазовый и химический состав пленки, улучшать степень текстурированности и стабилизировать механизм ее формирования. При особых требованиях к чистоте упрочняемой поверхности продолжительный нагрев поверхности подложки в процессе ионной очистки должен быть заменен на способы, не ухудшающие качества ее поверхности.

Пробные промышленные испытания сверл с твердосплавными пластинками из ВК8 и ВК60М с износо- и коррозионностойкой пленкой на основе Ti–Al–N, сформированной в оптимальных технологических и температурных условиях, показали увеличение скорости проходки породы в пять раз.

Список литературы

1. Шулаев В.М., Андреев А.А. Сверхтвердые наноструктурные покрытия в ННЦ ХФТИ // ФП ФИП PSE. – 2008. – Т. 6. – № 1–2. – Vol. 6. – № 1–2. – P. 4–19.
2. Plasma-based ion implantation utilizing a cathodic arc plasma / M.M. Bilek [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 156. – P. 136–142.
3. Theory of the effects of substitutions on the phase stabilities of $Ti_{1-x}Al_xN$ / H.W. Hugosson [et al.] // J Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93 (8). – P. 4505–4511.
4. Mayrhofer P.H., Music D., Schneider J.M. Influence of the Al distribution on the structural properties and phase stabilities of supersaturated $Ti_{1-x}Al_xN$ // J. Appl Phys, submitted for publication.

5. Xia Q., Xia H., Ruoff A. Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: a metastable structure at ambient condition // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 73. – P. 8198–8200.

6. Skriver H.L. LMTO method: muffin-tin orbital and electronic structures. Springer series in solid state sciences. – Berlin: Springer; 1984. – Vol. 41.

7. Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system / P.H. Mayrhofer [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 83 (10). –P. 2049–2051.

8. Каменева А.Л., Трофимов Е.М. Изучение влияния технологических и температурных условий формирования пленок на основе Ti–Al–N методом электродугового испарения на их структуру, свойства, механизм и стадии формирования // Вестник ПГТУ. Машиностроение, материаловедение. – Пермь, 2010. – Т. 12. – № 1. – С. 63–75.

9. Технология тонких пленок; под ред. Л. Майссела и Р. Глэнга. – Т. 1. – М.: Советское радио. – 1977. – 662 с.

10. Морфологически зависимый акустический резонанс в тонких пленках: лазерная генерация акустических колебаний / Н.В. Чернега [и др.] // Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства функциональной электроники и микроэлектроники), 9–11 сентября 2009 г. – М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2009. – С. 376–382.

11. Белянин А.Ф., Самойлович М.И. Тонкие пленки алмазоподобных материалов как наноструктурированные системы // Наноматериалы. – М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2006. – 241 с.

12. Ройтбурд А.Л. Теория формирования гетерофазной структуры при фазовых превращениях в твердом состоянии // Успехи физических наук. – 1974. – Т. 113. – Вып. 1. – С. 69–104.

13. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура: учеб. пособие / В.М. Иевлев. – Воронеж: Издат.-полиграф. центр Воронежск. гос. ун-та. – 2008. – 496 с.

Получено 5.04.2010